



# Solvatation du thorium par les fluorures en milieu sel fondu à haute température : application au procédé d'extraction réductrice pour le concept MSFR

Davide Rodrigues

## ► To cite this version:

Davide Rodrigues. Solvatation du thorium par les fluorures en milieu sel fondu à haute température : application au procédé d'extraction réductrice pour le concept MSFR. Radiochimie. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS150 . tel-01250763

**HAL Id: tel-01250763**

**<https://theses.hal.science/tel-01250763>**

Submitted on 5 Jan 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2015SACLS150

THESE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY  
PREPAREE A  
L'UNIVERSITE PARIS SUD

ÉCOLE DOCTORALE N°567  
Particules, hadrons, énergie et noyaux : instrumentation, imagerie, cosmos et  
simulation

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

**Davide Rodrigues**

Solvatation du thorium par les fluorures en milieu sel fondu à haute température:  
application au procédé d'extraction réductrice pour le concept MSFR

**Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 4 décembre 2015 :**

**Composition du Jury :**

M Eric Simoni, Professeur, Université Paris-Sud, Présidente du Jury  
Mme Yolanda Castrillejo, Professeur, Université Valladolid, Rapporteur  
M. Pierre Chamelot, Professeur, Université Toulouse Paul Sabatier, Rapporteur  
Mme Elsa Merle-Lucotte, Professeur, Université Grenoble Alpes, Examinatrice  
M. Thierry Delloye, Docteur, Solvay Chemicals, Examineur  
Mme Sylvie Delpech, Docteur, Université Paris-Sud, Directeur de thèse



---

---

## Remerciements

Je vais écrire quelques lignes pour remercier les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'accomplissement de ces travaux.

Pour commencer j'aimerais remercier mes parents qui malgré les difficultés de tous les jours ont toujours fait tout leur possible pour que je puisse étudier dans les meilleures conditions possibles. Mais aussi mes enseignants tout au long de mon parcours scolaire et aussi toutes les personnes que j'ai rencontrées, de la maternelle avec Raphael à l'université avec la rencontre de la bande du BM, Riad, Moussa, Benjamin, Thibaud et Gökhan en passant par le collège avec Antoine, Adrien, Mikha et ma petite préférée Charlène.

Ensuite, j'aimerais remercier Sylvie pour son accueil au sein du groupe de Radiochimie à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay. Sylvie m'a encadré pendant mon stage de Master 2 et ma thèse et pour cela je suis très reconnaissant.

Sylvie m'a fait découvrir la thématique des sels fondus et plus particulièrement le concept MSFR de réacteur nucléaire. Un projet remarquable étant donné qu'une communauté d'une dizaine de personnes en France travaille sur ce projet, regroupant, la physique nucléaire, la neutronique, les matériaux et la chimie. Cette petite taille de communauté permet un échange d'informations plus simple et accessible.

Le sujet de la thèse était de travailler sur le procédé d'extraction du retraitement du combustible. Le but du traitement est de minimiser la quantité de déchets. Le fait de tenter de rendre un réacteur plus écologique m'a particulièrement intéressé. Moi qui suis un défenseur de la protection de l'écosystème terrestre. Oui, il est possible d'avoir des idées écologistes tout en n'étant pas contre le nucléaire. Merci à Sylvie et toutes les personnes de la communauté pour leur enthousiasme et énergie.

Pour toute cette aventure, je tiens alors à remercier Sylvie pour sa volonté, son optimisme, son soutien moral et physique et sa confiance en moi. Egalement tous les membres du groupe de radiochimie qui m'ont permis de mener à bien ces travaux, telle que Nicole, Céline et bien d'autres. Aussi les doctorant(e)s pour leur bonne humeur. Marie, maître en relation interne, Yu, maître en communication linguistique, Florian, maître en journalisme sportif et Kim, maître en design et mathématique.

Je remercie le professeur Simoni pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Egalement les professeurs Castrillejo et Chamelot pour avoir accepté de juger ce travail et pour leurs remarques constructives. Puis les docteurs Bessada et Delloye pour la participation lors de ma soutenance.

---

## Table des matières

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>3</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>5</b>
<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS</b>	<b>7</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE I – CONTEXTE DE L'ETUDE ET ETAT DE L'ART</b>	<b>15</b>
A. GEN IV : LE REACTEUR A SELS FONDUS SELECTIONNE PARMI LES REACTEURS DU FUTUR	15
A.1 <i>Historique des concepts de réacteurs nucléaires utilisant un sel fondu</i>	17
A.1.1 L'Aircraft Reactor Experiment (ARE)	17
A.1.2 Le Molten Salt Reactor Experiment (MSRE)	18
A.1.3 Le Molten Salt Breeder Reactor (MSBR)	18
A.1.4 Le Molten Salt Fast Reactor (MSFR)	22
B. DESCRIPTION DU MSFR	23
B.1 <i>Caractéristiques et design du réacteur MSFR</i>	23
B.2 <i>Le sel combustible : propriétés physico-chimiques</i>	25
B.3 <i>Traitement du combustible</i>	26
B.3.1 Extraction par bullage de gaz	27
B.3.2 Extraction par fluoration	27
B.3.3 Extraction réductrice : séparation actinides/lanthanides	29
B.3.4 Etude prévisionnelle de l'extraction réductrice	30
<b>BIBLIOGRAPHIE : CHAPITRE I</b>	<b>33</b>
<b>CHAPITRE II – DETERMINATION DE DONNEES FONDAMENTALES : APPLICATION AU TRAITEMENT DU MSFR</b>	<b>37</b>
A. ETAT DES ELEMENTS DANS LE SEL COMBUSTIBLE ET AU COURS DU TRAITEMENT	37
A.1 <i>Principe de détermination d'un potentiel redox à partir des données thermodynamiques</i>	37
A.2 <i>Le potentiel redox dans le réacteur et dans les étapes du procédé de traitement</i>	39
A.2.1 Dans le cœur du réacteur	39
A.2.2 Potentiel redox pendant l'étape de fluoration	42
A.2.3 Potentiel redox pendant les étapes d'extraction	42
B. SOLVATION DES ELEMENTS PAR LE SEL COMBUSTIBLE	43
B.1 <i>Influence de la solvation sur le potentiel : notion de fluoroacidité</i>	44
B.2 <i>Détermination du coefficients d'activité de ThF<sub>4</sub> en milieux fluorures</i>	49
B.2.1 Principe général	49
B.2.2 Etude expérimentale du comportement de ThF <sub>4</sub> en présence de fluorures dans LiCl-KCl à 600°C	50
B.3 <i>Détermination du potentiel du fluor dans le sel fondu LiF-NaF-KF</i>	64
B.3.1 Détermination de $\gamma(\text{ThF}_4)$ dans le FLiNaK et des potentiels standards	65
B.3.2 Détermination expérimentale du potentiel du fluor et du coefficient d'activité de KF dans le FLiNaK	66
B.4 <i>Détermination de l'activité des ions fluorure dans le sel LiF-ThF<sub>4</sub></i>	67
B.5 <i>Détermination du coefficient d'activité d'un élément M dans LiF-ThF<sub>4</sub></i>	69
B.5.1 Principe de la méthode	69
B.5.2 Détermination du coefficient d'activité de UF <sub>4</sub> et UF <sub>3</sub>	70
B.6 <i>Fonction de fluoroacidité</i>	71
B.6.1 Détermination du coefficient d'activité de NiF <sub>2</sub> dans le FLiNaK	71
B.6.2 Détermination du coefficient d'activité de NiF <sub>2</sub> dans LiF-ThF <sub>4</sub>	72
B.6.3 Détermination de la fonction d'acidité dans LiF-ThF <sub>4</sub>	73



<b>BIBLIOGRAPHIE : CHAPITRE II</b>	<b>75</b>
<b>CHAPITRE III – EVALUATION EXPERIMENTALE DE L'EXTRACTION REDUCTRICE</b>	<b>79</b>
A. PRODUCTION ET COMPORTEMENT DE LA PHASE METALLIQUE	79
A.1 Principe de l'électrolyse	79
A.2 Composition des nappes métalliques liquides après électrolyses dans différents milieux	80
A.3 Détermination du coefficient d'activité dans le bismuth liquide	81
A.4 Stabilité de la phase métallique bismuth-lithium	86
B. EXTRACTION DU NEODYME ET DE L'URANIUM DANS LE SEL COMBUSTIBLE PAR EXTRACTION REDUCTRICE	89
B.1 Comportement électrochimique de l'uranium et du néodyme dans LiF-ThF <sub>4</sub>	89
B.2 Etude de l'extraction de l'uranium et du néodyme	92
B.3 Co-extraction de l'uranium et du néodyme	93
B.4 Extraction de l'uranium et du néodyme par étages successifs	94
C. EXTRACTION DU NEODYME ET DE L'URANIUM DANS LE SEL COMBUSTIBLE PAR ELECTROLYSE	97
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>100</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE : CHAPITRE III</b>	<b>101</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>103</b>
<b>1 - ANNEXE DE RESULTATS COMPLEMENTAIRES</b>	<b>103</b>
A. TABLEAU DES ELEMENTS ET EVALUATION DE LA SELECTION DE L'ETAPE D'EXTRACTION	103
B. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE Th, Nd, La, U, ET Ni EN MILIEU CHLORURE ET ETUDE DE LEUR SPECIATION PAR LES FLUORURES	111
B.1 Coefficient de diffusion et coefficient d'activité d'un élément M dans LiCl-KCl	111
B.2 Coefficient de complexation – coefficient d'activité de M – sphère de solvation	112
C. ETUDE DU NICKEL	114
C.1 Coefficient de diffusion et coefficient d'activité du nickel dans LiCl-KCl à 600°C	114
C.2 Coefficient d'activité du nickel : sphère de solvation	115
D. ETUDE DU THORIUM	118
D.1 Coefficient de diffusion du thorium : influence de la température	118
E. ETUDE DE L'URANIUM	121
E.1 Coefficient de diffusion et coefficient d'activité de l'uranium dans LiCl-KCl à 450°C	121
E.2 Coefficient d'activité de l'uranium : influence de deux degrés d'oxydation	122
F. ETUDE DU NEODYME	127
F.1 Coefficient de diffusion et coefficient d'activité du néodyme dans LiCl-KCl à 480°C	127
F.2 Solvation du néodyme par les ions fluorure	128
G. ETUDE DU LANTHANE	132
G.1 Coefficient de diffusion et coefficient d'activité du lanthane dans LiCl-KCl à 480°C	132
G.2 Solvation du lanthane par les ions fluorure	133
<b>2 - ANNEXE TECHNIQUE</b>	<b>137</b>
A. DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL	137
A.1 Le réacteur électrochimique	137
A.2 Produits chimiques utilisés et la fabrication des électrodes	138
B. DESCRIPTION DES APPAREILS UTILISES	142
C. MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE DES PHASES METALLIQUES Bi-Li-M	143
D. STABILITE THERMIQUE DU MELANGE LiF-ThF <sub>4</sub>	148
E. LE TRAVAIL EN ZONE CONTROLEE : UTILISATION DE MATIERE ACTIVE	151
<b>BIBLIOGRAPHIE : ANNEXES</b>	<b>153</b>

## Table des illustrations

Figure I.1 : Calendrier des réacteurs nucléaires en termes de génération.	16
Figure I.2 : Photographies du concept MSRE : A, le cœur du réacteur et B, l'intérieur de l'enceinte de protection.	18
Figure I.3 : Diagramme des deux cycles du combustible. Le cycle uranium et le cycle thorium [19].	19
Figure I.4 : Distribution des neutrons selon leur énergie [23].	20
Figure I.5 : Schéma d'un réacteur à sels fondus (MSR) incluant le réacteur nucléaire, le système de conversion d'énergie et l'unité de retraitement du combustible usé associée.	22
Figure I.6 : Schéma du cœur et des boucles de circulation du sel combustible du MSFR [37].	24
Figure I.7 : Diagramme de phase du système binaire LiF-ThF <sub>4</sub> . Points expérimentaux : ● Beilmann [39,40] et ○ Thoma [41].	25
Figure I.8 : Schéma de traitement du combustible usé.	26
Figure I.9 : Photographie de la boucle de sel fluorure fondu circulant à l'aide d'une pompe au LPSC de Grenoble [45].	27
Figure I.10 : Schéma du réacteur de fluoration [46].	28
Figure I.11 : Efficacité d'extraction pour différents éléments selon le logarithme de la fraction molaire de lithium dans la nappe de bismuth [49,50].	32
Figure II.1 : Diagramme présentant le domaine de potentiel du sel fondu dans le cœur, pendant la fluoration et le potentiel du métal liquide pendant l'étape d'extraction réductrice.	40
Figure II.2 : Variation du potentiel du sel combustible en fonction du rapport U (III)/U (IV) à 750°C.	41
Figure II.3 : Diagramme de phase du système binaire Bi-Li.	42
Figure II.4 : Influence de la solvation sur le potentiel d'un système redox Ox/Red.	44
Figure II.5 : Schéma de principe de la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de référence (LiF-NaF-KF) et l'électrode du sel à l'étude (MF-MF <sub>x</sub> ) à T <sub>Exp</sub> .	45
Figure II.6 : Différence de potentiel mesurée à 600°C entre le compartiment référence contenant LiF-NaF-KF et NiF <sub>2</sub> (x=0,0005) et le compartiment étude contenant LiF-NaF-KF et des teneurs variables de fluorure de nickel (de x=0,0005 à x=0,019).	47
Figure II.7 : Différence de potentiel mesurée à 600°C entre le compartiment référence contenant LiF-NaF-KF et NiF <sub>2</sub> (x=0,0005) et le compartiment étude contenant KF-AlF <sub>3</sub> et des teneurs variables de NiF <sub>2</sub> (de x=0,003 à x=0,019).	48
Figure II.8 : Schéma de principe de la détermination des coefficients d'activité dans LiCl-KCl. CP : corps pur.	50
Figure II.9 : Voltammogramme obtenu dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C (-----) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène (S=0,35 cm <sup>2</sup> ).	51
Figure II.10 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C sur une électrode de travail de tungstène (S=0,35 cm <sup>2</sup> ) (-----) et sur une électrode de carbone (S=0,94 cm <sup>2</sup> ) (-----) à une vitesse de balayage de 100 mV/s.	52
Figure II.11 : Domaines de stabilité des différents composés du thorium en milieu LiCl-KCl à 600°C par rapport au couple de référence Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> .	52
Figure II.12 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C (-----) et 600°C (-----) en présence de ThF <sub>4</sub> (0,067 mol.kg <sup>-1</sup> et 0,109 mol.kg <sup>-1</sup> ) et à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène (S=0,66 cm <sup>2</sup> ).	53
Figure II.13 : Potentiel à circuit ouvert mesuré dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de ThF <sub>4</sub> (-----) (0,109 mol.kg <sup>-1</sup> ) sur une électrode de travail de tungstène recouverte d'un dépôt de thorium obtenu par électrolyse à potentiel imposé (S=0,66 cm <sup>2</sup> ).	54
Figure II.14 : Coefficients d'activité de ThF <sub>4</sub> obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C et 600°C (●) en fonction de la température. D'autres résultats de la littérature, ThCl <sub>4</sub> : [36,●] [38,39,●].	55
Figure II.15 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de ThF <sub>4</sub> (-----) (0,109 mol.kg <sup>-1</sup> ) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène (S=0,66 cm <sup>2</sup> ). Après chaque addition de LiF: 0,22 mol.kg <sup>-1</sup> (-----), 0,65 mol.kg <sup>-1</sup> (-----), 1,08 mol.kg <sup>-1</sup> (-----), 2,67 mol.kg <sup>-1</sup> (-----), 4,48 mol.kg <sup>-1</sup> (-----), 6,90 mol.kg <sup>-1</sup> (-----).	56
Figure II.16 : Enregistrement du potentiel à courant nul dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de ThF <sub>4</sub> (-----) (0,109 mol.kg <sup>-1</sup> ) sur une électrode de travail de tungstène avec un dépôt de thorium (S=0,66 cm <sup>2</sup> ). Après chaque addition de LiF: 0,22 mol.kg <sup>-1</sup> (-----), 0,65 mol.kg <sup>-1</sup> (-----), 1,08 mol.kg <sup>-1</sup> (-----), 2,67 mol.kg <sup>-1</sup> (-----), 4,48 mol.kg <sup>-1</sup> (-----), 6,90 mol.kg <sup>-1</sup> (-----).	56
Figure II.17 : Variation du coefficient de complexation du thorium en fonction de la concentration en ions fluorure en mol.kg <sup>-1</sup> additionnés au milieu LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C (●) (-----) et 600°C (●) (-----) points et droites associées.	59

Figure II.18 : Variation du coefficient de complexation du thorium en fonction de la concentration en ions fluorure en mol.kg <sup>-1</sup> additionnés au milieu LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C (●) (-----) et 600°C (●) (-----) points et courbes simulées associées.	60
Figure II.19 : Diagramme de spéciation du thorium calculés en utilisant les constantes $\beta_i$ déterminées par la simulation des points expérimentaux : [ThF <sub>4</sub> ] à 480°C (—) et 600°C (----), [ThF <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> à 480°C (—) et 600°C (----), [ThF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> à 480°C (—) et 600°C (----), [ThF <sub>7</sub> ] <sup>3-</sup> à 480°C (—) et 600°C (----), [ThF <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup> à 480°C (—) et 600°C (----).	60
Figure II.20 : Evolution du coefficient d'activité du thorium en fonction de la fraction molaire dans le sel fondu : NaF-ThF <sub>4</sub> à 968°C [46,●] et notre étude dans LiF-ThF <sub>4</sub> à 600°C (●).	63
Figure II.21 : Diagramme de phase du système binaire NaF-ThF <sub>4</sub> [42].	63
Figure II.22 : Echelle de potentiel permettant de déterminer le potentiel du système redox du fluor.	65
Figure II.23 : Voltammogrammes cycliques obtenus dans LiF-NaF-KF à 600°C avant $v=100$ mV.s <sup>-1</sup> (----) puis après $v=50$ mV. (---) l'ajout de ThF <sub>4</sub> à la concentration de 0,26 mol.kg <sup>-1</sup> sur électrodes indicatrice de nickel (----) ( $S=0,28$ cm <sup>2</sup> ) et de tungstène (----) ( $S=0,35$ cm <sup>2</sup> ) et avec deux électrodes de référence : NiF <sub>2</sub> /Ni (à droite) et AgCl/Ag (à gauche).	67
Figure II.24 : Schéma de principe pour la détermination du potentiel ThF <sub>4</sub> /Th par rapport au fluor.	68
Figure II.25 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiF-ThF <sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de molybdène ( $S=0,41$ cm <sup>2</sup> ) : par rapport au couple de référence Ag/AgCl (-----) et Ni/NiF <sub>2</sub> (-----).	68
Figure II.26 : Schéma de principe de la mesure de $E_M/F_2$ à partir du potentiel de ThF <sub>4</sub> .	69
Figure II.27 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiF-ThF <sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C en présence d'UF <sub>4</sub> (0,02 mol.kg <sup>-1</sup> ) à plusieurs vitesses de balayage: (-----) 200 mV/S, (-----) 150 mV/s, (-----) 100 mV/s, (-----) 80 mV/s, (-----) 50mV/s, (-----) 30mV/s, (-----) 20mV/s, (-----) 10mV/s sur une électrode de travail de molybdène ( $S=0,38$ cm <sup>2</sup> ).	71
Figure II.28 : A, Voltammogramme cyclique enregistré à 100 mV/s dans LiF-NaF-KF contenant 0.23 mol/kg de NiF <sub>2</sub> sur une électrode d'or. B, Mesure du potentiel à courant nul d'une électrode Au/Ni.	72
Figure II.29 : Enregistrement du potentiel à courant nul entre une électrode inerte de tungstène recouverte d'une couche mince de thorium électrodéposée par rapport à un fil de nickel dans LiF-ThF <sub>4</sub> (80-20 mol%) contenant NiF <sub>2</sub> (0,043 mol.kg <sup>-1</sup> ).	73
Figure III.1: Voltammogrammes cycliques obtenus dans le mélange LiCl-LiF (70-30 mol%) à 525°C et à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène (-----) ( $S=0,35$ cm <sup>2</sup> ) et de bismuth (-----) ( $S=19,6$ cm <sup>2</sup> ).	80
Figure III.2 : Schéma d'une pile de concentration mesurant la différence de potentiel entre deux électrodes.	82
Figure III.3 : Variation du potentiel du bismuth liquide lors de l'électrolyse (-----) pendant 8h15min à $i=-0,50$ A, la courbe de simulation (-----) et la variation de la quantité d'électricité (-----) en fonction du temps.	84
Figure III.4 : Variation de la différence de potentiel du bismuth liquide et du potentiel sur tungstène lors de l'électrolyse (-----) pendant 8h15min à $i=-0,50$ A, la courbe de simulation (-----) et la variation de la quantité d'électricité (-----) en fonction du temps.	85
Figure III.5 : Mesure du potentiel d'équilibre d'une électrode ( $S=3,14$ cm <sup>2</sup> ) de Bi-Li (9,4 mol%) dans LiCl-LiF (70-30 mol%) à 525°C (-----) et la fraction molaire de lithium calculée en utilisant la relation (21) (-----).	87
Figure III.6 : Mesure du potentiel d'équilibre d'une électrode ( $S=3,14$ cm <sup>2</sup> ) de Bi-Li (10 mol%) dans LiF-ThF <sub>4</sub> (80-20 mol%) à 650°C.	88
Figure III.7 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiF-ThF <sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C et à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de molybdène (-----), d'or (-----) ( $S=0,35$ cm <sup>2</sup> ) et de bismuth (-----) ( $S=19,6$ cm <sup>2</sup> ).	90
Figure III.8 : Diagramme de diffraction X du dépôt de thorium sur une plaque de tungstène réalisé dans LiF-ThF <sub>4</sub> (76-24 mol%). (-) ThO <sub>2</sub> , (-) Th, (-) W.	90
Figure III.9 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiF-ThF <sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C en présence d'UF <sub>4</sub> (0,02 mol.kg <sup>-1</sup> ) et une vitesse de balayage de : (-----) 200 mV/S, (-----) 150 mV/s, (-----) 100 mV/s, (-----) 80 mV/s, (-----) 50mV/s, (-----) 30mV/s, (-----) 20mV/s, (-----) 10mV/s sur une électrode de travail de molybdène ( $S=0,38$ cm <sup>2</sup> ).	91
Figure III.10 : Rendements d'extraction de l'uranium (●) et du néodyme (●) déterminés par analyse de la nappe de Bi-Li prélevée en fonction du temps de mise en contact dans LiF-ThF <sub>4</sub> (76-24 mol%) contenant UF <sub>4</sub> ou NdF <sub>3</sub> .	93
Figure III.11 : Rendements d'extraction mesurés lors de la co-extraction de l'uranium (●) et du néodyme (●) en fonction du temps de mise en contact avec LiF-ThF <sub>4</sub> (76-24 mol%) contenant UF <sub>4</sub> et NdF <sub>3</sub> .	94
Figure III.12 : Rendements d'extraction cumulés de l'uranium (●) et du néodyme (●) en fonction du nombre d'étages d'extraction.	95
Figure III.13 : Diagramme de phase du système binaire thorium-bismuth [19].	96

Figure III.14 : Enregistrement du potentiel en fonction du temps pendant les électrolyses dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) à -0,3 A (-----) et -0,2 A (-----) et en présence de NdF<sub>3</sub> (0,1 mol%) à -0,3 A (-----), -0,2 A (-----) et -1,55 V (-----) associé à -0,13 A (-----) réalisées à 600°C sur une électrode de Bi liquide (S = 19,6 cm<sup>2</sup>). 97

Figure III.15 : Variation du courant en fonction du potentiel déterminée à partir de l'expérience d'électrolyse pour la réduction de Li(I), Th(IV) et Nd(III) sur Bi liquide (S = 0.78 cm<sup>2</sup>) (Nd échelle de droite). 99

Figure 1.1: Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de NiCl<sub>2</sub> (0,050 mol.kg<sup>-1</sup>) à une vitesse de balayage de : (-----) 500 mV/S, (-----) 400 mV/s, (-----) 300 mV/s, (-----) 200 mV/s, (-----) 150mV/s, (-----) 100mV/s sur une électrode de travail de tungstène (S=0,66 cm<sup>2</sup>). 114

Figure 1.2 : Variation de l'inverse du courant de pic (I<sub>p</sub><sup>-1</sup>) en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage dans LiCl-KCl à 600°C. 115

Figure 1.3 : Coefficient de diffusion de Ni(II) (●) en fonction de la température dans LiCl-KCl. D'autres résultats de la littérature : [10, ●], [11, ●], [12, ●], [13, ●]. 116

Figure 1.4 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de NiCl<sub>2</sub> (0,050 mol.kg<sup>-1</sup>) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène (S=0,66 cm<sup>2</sup>). Après chaque addition de LiF: 0,10 mol.kg<sup>-1</sup> (-----), 0,20 mol.kg<sup>-1</sup> (-----), 0,30 mol.kg<sup>-1</sup> (-----), 0,75 mol.kg<sup>-1</sup> (-----), 1,00 mol.kg<sup>-1</sup> (-----). 116

Figure 1.5: Enregistrement du potentiel à courant nul mesuré dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de NiCl<sub>2</sub> (0,050 mol.kg<sup>-1</sup>) sur une électrode de travail de tungstène recouverte d'un dépôt de nickel (S=0,66 cm<sup>2</sup>). Après chaque addition de LiF: 0,10 mol.kg<sup>-1</sup> (-----), 0,20 mol.kg<sup>-1</sup> (-----), 0,30 mol.kg<sup>-1</sup> (-----), 0,75 mol.kg<sup>-1</sup> (-----), 1,00 mol.kg<sup>-1</sup> (-----). 117

Figure 1.6 : Variation du coefficient de complexation du nickel en fonction de la concentration en ions fluorure en mol.kg<sup>-1</sup> additionnés au milieu LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C, points expérimentaux (●) et droite associée (-----). 117

Figure 1.7 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de ThF<sub>4</sub> (0,109 mol.kg<sup>-1</sup>) à une vitesse de balayage de : (-----) 400 mV/S, (-----) 300 mV/s, (-----) 200 mV/s, (-----) 150 mV/s, (-----) 100mV/s, (-----) 70mV/s sur une électrode de travail de tungstène (S=0,66 cm<sup>2</sup>). 119

Figure 1.8 : Variation de l'inverse du courant de pic (I<sub>p</sub><sup>-1</sup>) en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage dans LiCl-KCl à 600°C. 120

Figure 1.9 : Coefficients de diffusion de Th(IV) (●) en fonction de la température dans LiCl-KCl. D'autres résultats de la littérature : [15,16,●], [14,●,●], [17,●], [18,●]. 120

Figure 1.10 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 450°C en présence de UF<sub>4</sub> (0,025 mol.kg<sup>-1</sup>) à une vitesse de balayage de : (-----) 500 mV/S, (-----) 400 mV/s, (-----) 300 mV/s, (-----) 200 mV/s, (-----) 150 mV/s, (-----) 100 mV/s, (-----) 80 mV/s, (-----) 50 mV/s sur une électrode de travail de tungstène (S=0,50 cm<sup>2</sup>). 121

Figure 1.11 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 450°C en présence de UF<sub>4</sub> (0,025 mol.kg<sup>-1</sup>) à une vitesse de balayage de 200 mV/S, (-----) avant purification avec HCl et (-----) après purification avec HCl sur une électrode de travail de tungstène (S=0,50 cm<sup>2</sup>). 123

Figure 1.12 : Courbe stationnaire obtenue par échantillonnage des chronoampérogrammes réalisés dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 450°C en présence de UF<sub>4</sub> (0,025 mol.kg<sup>-1</sup>), anodique : (●) aller et (●) retour, cathodique : (●) aller et (●) retour sur une électrode de travail de tungstène (S=0,50 cm<sup>2</sup>). 123

Figure 1.13 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 450°C en présence de UF<sub>4</sub> (0,025 mol.kg<sup>-1</sup>) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène (S=0,50 cm<sup>2</sup>). Après chaque addition de LiF: 0,025 mol.kg<sup>-1</sup> (-----), 0,05 mol.kg<sup>-1</sup> (-----), 0,10 mol.kg<sup>-1</sup> (-----), 0,20 mol.kg<sup>-1</sup> (-----), 0,30 mol.kg<sup>-1</sup> (-----). 124

Figure 1.14 : Photographie de la cellule électrochimique contenant un mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) où une plaque d'uranium (1,4 g) est plongée avant (A) l'électrolyse et pendant (B) à 500°C. 125

Figure 1.15 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 500°C en présence d'UCl<sub>3</sub> (0,015 mol.kg<sup>-1</sup>) produit par électrolyse d'une plaque d'uranium métal à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène (S=0,50 cm<sup>2</sup>). 125

Figure 1.16 : Courbe stationnaire obtenue par échantillonnage des chronoampérogrammes réalisés dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 500°C en présence d'UCl<sub>3</sub> (0,015 mol.kg<sup>-1</sup>) produit par électrolyse d'uranium métal, anodique : (●) aller et (●) retour, cathodique : (●) aller et (●) retour sur une électrode de travail de tungstène (S=0,50 cm<sup>2</sup>). 126

Figure 1.17 Photographie du mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) en présence d'UCl<sub>3</sub> (0,015 mol.kg<sup>-1</sup>) produit par électrolyse d'uranium métal à 500°C après deux jours de repos. 126

Figure 1.18 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C en présence de NdF<sub>3</sub> (0,050 mol.kg<sup>-1</sup>) à une vitesse de balayage de : (-----) 500 mV/S, (-----) 400 mV/s, (-----) 300 mV/s, (-----) 200 mV/s, (-----) 150 mV/s, (-----) 100 mV/s, (-----) 80 mV/s, (-----) 50 mV/s sur une électrode de travail de tungstène (S=0,35 cm<sup>2</sup>). 128

Figure 1.19 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C en présence de  $\text{NdF}_3$  (-----) ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,35 \text{ cm}^2$ ). Après chaque addition de LiF:  $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,10 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,20 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,25 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,30 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----). 129

Figure 1.20 : Potentiel d'équilibre mesuré dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C en présence de  $\text{NdF}_3$  (-----) ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) sur une électrode de travail de tungstène recouverte un dépôt de néodyme métal ( $S=0,35 \text{ cm}^2$ ). Après chaque addition de LiF:  $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,10 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,20 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,25 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,30 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----). 129

Figure 1.21 : Variation du coefficient de complexation du néodyme en fonction de la concentration d'ions fluorure en  $\text{mol.kg}^{-1}$  dans le milieu LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C, points expérimentaux (●) et la courbe de simulation associée (-----). 130

Figure 1.22 : Diagramme de spéciation du néodyme à 480°C calculé utilisant les constantes  $\beta_i$  déterminées par la simulation des points expérimentaux :  $[\text{NdF}_3]$  (-----),  $[\text{NdF}_4]^-$  (-----),  $[\text{NdF}_5]^{2-}$  (-----),  $[\text{NdF}_6]^{3-}$  (-----),  $[\text{NdF}_7]^{4-}$  (-----). 131

Figure 1.23 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C en présence de  $\text{LaF}_3$  ( $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à une vitesse de balayage de : (-----) 500 mV/s, (-----) 400 mV/s, (-----) 300 mV/s, (-----) 200 mV/s, (-----) 150 mV/s, (-----) 100 mV/s, (-----) 80 mV/s, (-----) 50 mV/s sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,47 \text{ cm}^2$ ). 132

Figure 1.24 : Voltammogramme obtenu dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C en présence de  $\text{LaF}_3$  (-----) ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,47 \text{ cm}^2$ ). Après chaque addition de LiF:  $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,20 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,30 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $1,07 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $1,46 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $1,84 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $2,23 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----). 133

Figure 1.25 : Potentiel à courant nul mesuré dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C en présence de  $\text{LaF}_3$  (-----) ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) sur une électrode de travail de tungstène recouverte d'un dépôt de néodyme ( $S=0,47 \text{ cm}^2$ ). Après chaque addition de LiF:  $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,20 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,30 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $1,07 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $1,46 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $1,84 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $2,23 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----). 134

Figure 1.26 : Variation du coefficient de complexation du lanthane en fonction de la concentration d'ions fluorure en  $\text{mol.kg}^{-1}$  additionné au milieu LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C, points expérimentaux (●) et la courbe associée (-----). 134

Figure 1.27 : Diagramme de spéciation du lanthane à 480°C calculé à l'aide des constantes  $\beta_i$  déterminées par la simulation des points expérimentaux :  $[\text{LaF}_3]$  (-----),  $[\text{LaF}_4]^-$  (-----),  $[\text{LaF}_5]^{2-}$  (-----),  $[\text{LaF}_6]^{3-}$  (-----),  $[\text{LaF}_7]^{4-}$  (-----). 135

Figure 2.1 : A, réacteur électrochimique, B, schéma du dispositif lors de la réalisation d'extraction réductrice en présence de bismuth liquide placé dans une nacelle en Pyrex. 138

Figure 2.2 : A, photographie présentant différentes électrodes. De gauche à droite : électrode de référence Ni/NiF<sub>2</sub>, contre électrode en carbone vitreux, électrode de travail en tungstène et d'or et électrode de référence Ag/AgCl et B, nacelle en Pyrex pour l'électrode à métal liquide. 140

Figure 2.3 : Creuset en carbone vitreux. 141

Figure 2.4 : Bouchon métallique de bismuth en bout d'un tube de Pyrex contenant le fil de tungstène. 141

Figure 2.5 : Droites d'étalonnage réalisées pour quatre atomes, le lithium, le thorium, l'uranium et le néodyme. 144

Figure 2.6 : Mise en solution d'un échantillon de bismuth lithié. 145

Figure 2.7 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH des systèmes du lithium, néodyme et bismuth à 25°C [34]. 145

Figure 2.8 : Photographie de la cellule électrochimique où un échantillon de bismuth est électrolysé dans une solution d'acide chlorhydrique à 1,5 M, à température ambiante. 146

Figure 2.9 : Voltammogrammes obtenus dans une solution d'acide chlorhydrique 1,5 M, à température ambiante à une vitesse de balayage de 100 mV/s (-----) sur une électrode de travail en platine ( $S=0,35 \text{ cm}^2$ ). Après électrolyse d'un barreau de bismuth ( $Q=350 \text{ C}$ ) (-----). 147

Figure 2.10 : Voltammogramme obtenu dans une solution d'acide chlorhydrique 1,5 M, à température ambiante à une vitesse de balayage de 100 mV/s (-----) sur une électrode de travail en bismuth ( $S=1,57 \text{ cm}^2$ ). 147

Figure 2.11 : Réponse de la mesure de calorimétrie différentielle à balayage de LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) avec une rampe de température de  $20^\circ\text{C.min}^{-1}$  et un balayage en argon de  $40 \text{ mL.min}^{-1}$ . 149

Figure 2.12 : Réponse de l'analyse thermogravimétrique de LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) avec une rampe de température de  $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ , une stabilisation en température de 3 jours à  $750^\circ\text{C}$  et un balayage en argon de  $40 \text{ mL.min}^{-1}$ . 150

Figure 2.13 : Diagramme X sur poudre du composé cristallisé en haut de la cellule électrochimique du mélange LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%). (-) LiF, (-) Li<sub>3</sub>ThF<sub>7</sub>, (-) Al (porte échantillon). 150

## Liste des tableaux

<i>Tableau I.1 : Emissions en CO<sub>2</sub> pour la production de 1kWh par mode de production.</i>	13
<i>Tableau I.2 : Caractéristiques du MSFR utilisé pour le benchmark neutronique réalisé dans le projet EVOL [36].</i>	24
<i>Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques de deux compositions différentes de sel combustible pour le MSFR [29] <sup>1</sup> viscosité dynamique et <sup>2</sup> viscosité cinématique.</i>	25
<i>Tableau II.1 : Tableau présentant les étapes d'extraction privilégiées selon l'état physique de l'élément dans le cœur et le schéma de traitement (HE : bullage hélium, ER : extraction réductrice, FLUO : fluoration).</i>	43
<i>Tableau II.2 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus dans plusieurs sels à base de fluorures fondus.</i>	49
<i>Tableau II.3 : Constantes de complexation <math>\beta_i</math> du thorium par les fluorures déterminées à 480 et 600°C.</i>	59
<i>Tableau II.4 : Coefficient de complexation du thorium par les fluorures et concentration d'ions fluorure libres dans LiF-ThF<sub>4</sub> à 480 et 600°C.</i>	61
<i>Tableau II.5 : Coefficients d'activité déterminés pour ThF<sub>4</sub>, NdF<sub>3</sub> et LaF<sub>3</sub> à 480°C dans LiF-ThF<sub>4</sub> et à 600°C pour ThF<sub>4</sub> pour une concentration en LnF<sub>3</sub> de 0,02 mol% dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%).</i>	63
<i>Tableau II.6 : Ensemble de résultats obtenus pour la spéciation de ThF<sub>4</sub> dans FLiNaK à 480 et 600°C.</i>	65
<i>Tableau II.7 : Tableau rassemblant les résultats obtenus ainsi que la valeur du potentiel du fluor par rapport aux deux électrodes de référence et les coefficients d'activité de KF dans le FLiNaK à 600°C.</i>	66
<i>Tableau II.8 : Potentiels du système ThF<sub>4</sub>/Th mesuré par rapport aux deux électrodes de référence et calculé par rapport au fluor. Valeurs de a (F) déterminées dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C.</i>	69
<i>Tableau II.9 : Valeur des coefficients d'activité des espèces solubles de l'uranium dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C.</i>	70
<i>Tableau III.1 : Rendement faradique et résultats de l'analyse ICP-AES de la nappe de bismuth liquide obtenue après différentes électrolyses réalisées dans plusieurs sels fondus.</i>	81
<i>Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des potentiels calculés par la relation de Nernst dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C sur une électrode inerte (Mo) et une électrode liquide (Bi). <sup>1</sup> à 480°C, <sup>2</sup> x Nd(III) = 2,0.10<sup>-4</sup>, <sup>3</sup> x U(IV) = x U(III)=1,9.10<sup>-3</sup>, <sup>4</sup> valeurs hypothétiques.</i>	89
<i>Tableau III.3 : Rendements d'extraction de l'uranium (●) et du néodyme (●) en fonction du rapport du nombre de moles du sel fondu sur le nombre de moles de la phase métallique. 1 : rendement du première étage et Tot : rendement d'extraction cumulé sur les 4 étages.</i>	95
<i>Tableau III.4 : Résultats des analyses ICP-AES obtenues sur les nappes de bismuth après plusieurs électrolyses.</i>	98
<i>Tableau III.5 : Répartition du courant entre les trois éléments.</i>	98
<i>Tableau 1.1 : Tableau récapitulatif des informations sur les éléments au cours du traitement, comme le potentiel et le coefficient d'activité dans LiF-ThF<sub>4</sub>.</i>	103
<i>Tableau 2.1 : Comparaison des résultats obtenus de l'analyse ICP-AES entre les deux voies de mise en solution du bismuth.</i>	148
<i>Tableau 2.2 : Facteurs de doses de différents actinides mineurs issus de la fission.</i>	151

---

## Introduction générale

La population mondiale ayant dépassé les sept milliards d'individus durant l'année 2011, la nécessité de répondre à la demande énergétique sans cesse croissante est devenue un enjeu majeur. D'autant plus que les pays émergents ont besoin de plus d'énergie pour pouvoir soutenir leur croissance économique et industrielle. Les avancées technologiques en matière d'exploration et d'exploitation minière toujours plus en profondeur ou à des endroits inaccessibles, ne permettent pas de compenser l'épuisement de certains sites en ressources fossiles. De même, l'utilisation massive de ressource fossile entraîne un changement climatique global. En effet, pour la production de 1kWh d'électricité, le charbon émet 5 à 100 fois plus de CO<sub>2</sub> que l'hydraulique, l'éolien ou le nucléaire [1,2] (Tableau I.1).

Pour pallier ces difficultés, il est nécessaire de développer et d'optimiser non seulement des énergies durables mais également des énergies émettant le moins possible de polluants. La communauté internationale a pris conscience tardivement de l'impact environnemental de l'utilisation de certaines énergies fossiles et certains traités visant à diminuer considérablement les émissions des gaz à effets de serre sont mis en place depuis une vingtaine d'années. En particulier, le protocole de Kyoto mis en place en 1997 est un accord visant une diminution significative à l'échelle mondiale de la production des gaz à effet de serre [3].

Modes de production	Emissions de CO <sub>2</sub> en grammes
Eolien	5 à 10
Hydraulique	15 à 25
Photovoltaïque	20 à 60
Nucléaire	10 à 70
Charbon	250 à 600

Tableau I.1 : Emissions en CO<sub>2</sub> pour la production de 1kWh par mode de production.

Les principales méthodes alternatives proposées pour produire de l'énergie sans CO<sub>2</sub> sont aujourd'hui l'éolien, l'hydraulique, le solaire et le photovoltaïque. Bien que ces énergies alternatives ne rejettent que très peu de gaz à effets de serre, elles possèdent un inconvénient majeur. En effet, ces énergies alternatives ne dépendent pas de la demande mais des conditions climatiques extérieures, tels que le vent ou le soleil. De ce fait, ces énergies ne peuvent pas répondre à la demande.

Cependant, il existe une source d'énergie permettant de réduire considérablement le rejet de polluants dans l'atmosphère et de consommer peu de produits fossiles. Le nucléaire est une forme d'énergie pouvant répondre et s'adapter à la demande énergétique croissante avec une production très réduite de gaz à effets de serre. Néanmoins, la mise en œuvre de l'énergie nucléaire s'accompagne des défis majeurs, tels que la gestion des déchets nucléaires produits, le risque potentiel de prolifération et la sûreté des réacteurs nucléaires. Plusieurs accidents ont eu lieu durant ces vingt dernières années, comme Tchernobyl en 1986 ou plus récemment Fukushima en 2011. Les différentes générations de réacteurs visent à améliorer la sûreté, à utiliser au mieux les ressources et à réduire la production de déchets.



La principale source de toxicité des déchets est due au fait qu'ils contiennent des actinides, éléments chimiques compris entre l'actinium et le lawrencium, de numéro atomique 89 à 103 respectivement. L'extraction des actinides par traitement chimique des déchets permettrait de diminuer considérablement leur radiotoxicité [4].

L'avenir de l'énergie nucléaire est aujourd'hui lié à deux facteurs, la sûreté du concept et la gestion des déchets. Ainsi le Forum Génération IV, créé par les Etats-Unis en 2000, permet de centraliser les informations, étudier et valider des concepts répondant à ces critères.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit se situe dans le domaine de l'énergie nucléaire, plus particulièrement sur le développement du réacteur à sels fondus, réacteur sélectionné lors du Forum Generation IV en 2002. Ce réacteur doit son surnom de "réacteur du chimiste" à sa particularité d'utiliser un combustible liquide constitué d'un sel fluorure fondu. Le manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le Chapitre I est consacré à la description du principe de fonctionnement d'un réacteur à sels fondus et plus particulièrement du MSFR (Molten Salt Fast Reactor). La particularité de ce concept est d'avoir une unité de retraitement associée au réacteur. L'unité de retraitement permet de recycler les actinides mineurs et ainsi d'abaisser la radiotoxicité des déchets. Le retraitement s'opère par un procédé d'extraction liquide-liquide réductrice en milieu salin fondu. Une étude thermodynamique a mis en évidence le besoin de données fondamentales pour estimer l'efficacité de l'unité de retraitement. Un tableau présenté en Annexe décrit la réactivité de chaque élément dans le cœur du réacteur et dans les différentes étapes de traitement. Ce tableau a été constitué sur la base des seules données thermodynamiques disponibles (Tableau 1.1) et met en évidence les lacunes existantes notamment sur le comportement des éléments solvatés dans un sel fondu.

Le Chapitre II présente le développement de méthodes pour atteindre des données de solvation en milieu fluorure fondu. L'objectif est de déterminer le coefficient d'activité d'un élément  $MF_2$  dans un milieu fluorure, en combinant mesures électrochimiques dans plusieurs sels fondus, calculs thermodynamiques et analyse mathématique. On montrera que l'activité des ions fluorures dans le sel fondu  $LiF-ThF_4$  est une donnée aujourd'hui mesurable à partir de mesures électrochimiques.

Le Chapitre III rassemble les principaux résultats des expériences d'extraction réductrice du néodyme et de l'uranium réalisées par contact entre une nappe de bismuth lithié et le sel fondu  $LiF-ThF_4$  à 600°C. On montrera une limitation dans le transfert des éléments de la phase saline vers la phase métallique liée à la formation d'alliages binaires Bi-Th.

Afin d'améliorer la lisibilité de ce manuscrit, nous avons choisi de présenter certains résultats expérimentaux dans une annexe intitulée "Annexe de résultats complémentaires". En effet, la méthodologie pour la détermination des coefficients d'activité en milieu fluorure a été appliquée pour plusieurs éléments. Le détail des expériences et les résultats obtenus sont présentés dans cette annexe.

Enfin, l'annexe technique rassemble toutes les conditions expérimentales qui ont permis de réaliser cette étude.

## Chapitre I – Contexte de l'étude et état de l'art

### A. GEN IV : le réacteur à sels fondus sélectionné parmi les réacteurs du futur

L'évolution des réacteurs nucléaires au cours du temps est classée selon la technologie associée au réacteur nucléaire et classifiée sous le terme de "génération". Cette progression est visualisée sur le calendrier présenté Figure I.1.

Les premiers réacteurs nucléaires sont apparus - sous forme de prototypes - dans les années 50-60. Ils correspondent aux réacteurs de première génération. Leur capacité à produire de l'électricité à moindre coût a contribué à leur commercialisation industrielle. Actuellement, les réacteurs nucléaires en fonctionnement appartiennent à la deuxième génération : les réacteurs à eau bouillante (REB), à eau lourde (CANDU) ou à eau pressurisée (REP). Les réacteurs de génération III sont issus des évolutions technologiques des réacteurs de génération II dans les domaines des matériaux de construction, du combustible et de la sûreté. Aujourd'hui, les réacteurs nucléaires en cours de construction dans le monde appartiennent en majorité à cette génération.

Compte tenu de la contribution décisive que peut apporter l'énergie nucléaire dans le contexte énergétique actuel (satisfaire une demande croissante sans accroître de façon massive les émissions de gaz à effets de serre potentiellement responsables du changement climatique), plusieurs cadres de réflexion ont entrepris de définir les systèmes nucléaires qui pourraient être déployés dans le monde vers 2040 et contribuer à une couverture significative des besoins en énergie. Parmi ceux-ci, le Forum International Génération IV (GIF) lancé en 2000 par le Department of Energy des USA s'est révélé le plus dynamique. Au cours d'une première phase (2000-2002), le GIF a spécifié les objectifs et les critères des futurs réacteurs nucléaires. Ces objectifs et les technologies nécessaires pour les atteindre sont d'emblée apparus en rupture par rapport aux réacteurs à eau qui assurent aujourd'hui et assureront demain l'essentiel de la production électronucléaire. C'est ce qui a conduit à envisager une quatrième génération de réacteurs nucléaires.

Les critères de développement durable sont évidemment déterminants dans la logique de sélection de concepts de réacteurs de génération IV. Ils peuvent se résumer à cinq grands enjeux : l'économie, la sûreté, la gestion des déchets, la durabilité (utilisation optimale des ressources) et la sécurité (qui inclut la protection physique des installations et la lutte contre les risques de prolifération).

Par ailleurs, l'importance reconnue du recyclage pour optimiser l'utilisation de matières fissiles et fertiles et pour brûler les actinides mineurs par les systèmes à neutrons rapides conduit à optimiser dans leur ensemble les systèmes nucléaires, à savoir le réacteur, son combustible et le cycle associé [5]. Pour exemple, la loi Bataille du 30 Décembre 1991, revisitée en 2006, impose aux industriels de ne plus négliger l'aspect du traitement des déchets issus de matières radioactives [6].

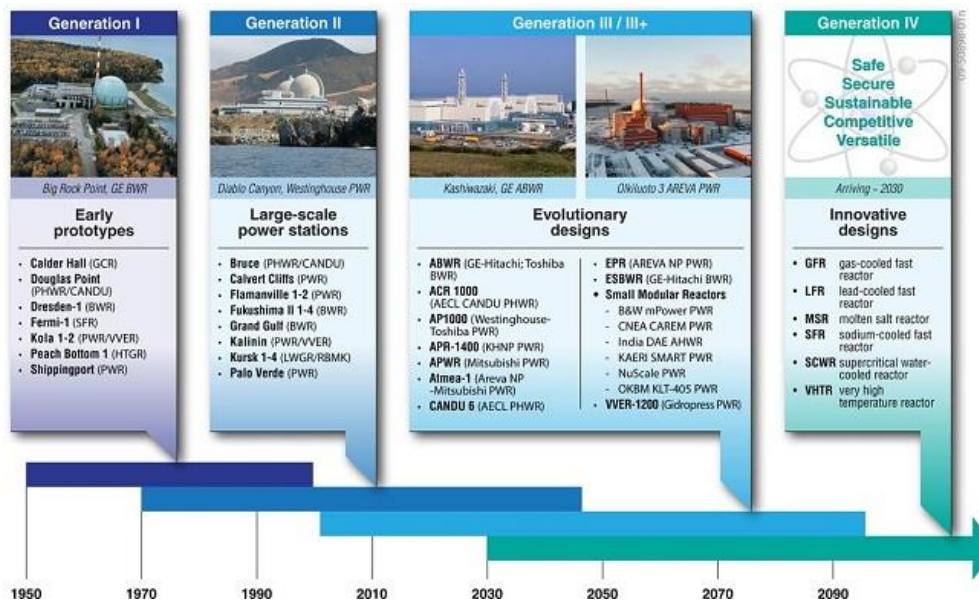


Figure I.1 : Calendrier des réacteurs nucléaires en termes de génération [7].

Les efforts de la recherche et du développement couvrent la conception et le dimensionnement des réacteurs mais aussi les systèmes de conversion de l'énergie et les installations liées au cycle du combustible avant et après la mise en réacteur.

A l'issue de la première phase, en 2002, les travaux du GIF [7] ont conduit à sélectionner six technologies comme porteuses d'avancées notables vis-à-vis des critères assignés aux systèmes de génération IV :

- Réacteur rapide refroidi aux gaz / Gas-cooled Fast Reactor (GFR)
- Réacteur à très hautes températures / Very High Temperature Reactor (VHTR)
- Réacteur rapide refroidi au sodium / Sodium-cooled Fast Reactor (SFR)
- Réacteur rapide refroidi au plomb / Lead-cooled Fast Reactor (LFR)
- Réacteur à sels fondus / Molten Salt Reactor (MSR)
- Réacteur refroidi à l'eau supercritique / Super Critical Water-cooled Reactor (SCWR)

Les travaux présentés dans ce manuscrit se situent dans le cadre des recherches sur le concept "Réacteur à sels fondus". Le réacteur à sels fondus a la particularité de mettre en œuvre un combustible liquide constitué d'un mélange de sels fondus étant à la fois combustible et caloporteur. Ce concept nucléaire, contrairement aux autres concepts de Génération IV, fonctionne en cycle  $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$ . En 2002, le concept de référence retenu par le GIF présentait un spectre neutronique épithermique obtenu par le passage du sel fondu dans les canaux d'un bloc de graphite qui délimitait la géométrie du cœur. Plusieurs verrous technologiques avaient été listés : le choix du sel fondu, celui des matériaux (résistants à la corrosion à 800°C), le traitement du sel par pyrochimie (pour assurer l'objectif de surgénération affiché à l'époque), la gestion du graphite. Par ailleurs, l'analyse de la sûreté de ce réacteur avec un combustible en circulation rend nécessaire la définition d'un nouveau référentiel de sûreté adapté à ces spécificités.

Depuis la sélection du réacteur à sels fondus par le GIF, un regain d'intérêt mondial dans la recherche et le développement de réacteurs nucléaires à sels fondus a été observé, plus particulièrement en Chine et en Inde. La publication de Serp [8] résume les projets actuellement en développement dans le monde sur le concept réacteur à sels fondus.

En Chine, l'intérêt pour la technologie du réacteur nucléaire à sels fondus est récent. En 2011, un programme nommé "Advanced Fission Energy Program", supporté par le gouvernement chinois et en collaboration avec les Etats Unis d'Amérique a été lancé,. Il y est envisagé la construction d'un réacteur de 2 MW<sub>th</sub> utilisant un combustible liquide à base de fluorures calqué sur le concept du Molten Salt Reactor Experiment (MSRE, voir A.1.2), puis une commercialisation aux alentours de 2035. Le point important est l'utilisation d'un matériau de structure appelé GH3535 à base nickel similaire à l'Hastelloy-N développé par l'Oak Ridge National Laboratory dans les années 60. Des études sur la déformation et la résistance thermique de l'Hastelloy-N [9,10] et également sur la corrosion en milieu fluorure [11] ont été menées.

En Europe, le programme EVOL (Evaluation and Viability Of Liquid fuel fast reactor system, 2010–2013) a été financé par la commission européenne EURATOM dans le cadre du 7<sup>ème</sup> PCRD et en collaboration avec ROSATOM (Russie) sous la forme de deux projets parallèles MARS (ROSATOM) et EVOL (EURATOM). Ce projet a notamment contribué au développement du nouveau concept de réacteur à sels fondus fonctionnant en spectre neutronique rapide, le MSFR. A la suite de ce projet européen, un nouveau projet nommé SAMOFAR (Safety Assessment of the Molten Salt Fast Reactor, 2015-2019) a débuté dans le cadre de l'appel à projet d'EURATOM, HORIZON 2020. Il associe 11 participants académiques et industriels de sept pays et est coordonné par TU Delft au Pays-Bas. L'objectif de SAMOFAR est de valider les dispositifs de sûreté du concept MSFR étudié dans le cadre d'EVOL par des techniques expérimentales et numériques. Quelques points spécifiques abordés dans ce projet sont :

- Etude du bouchon froid et de la vidange du sel combustible
- Acquisition de données physico-chimiques du sel combustible
- Etudes thermohydrauliques
- Analyse, sûreté et faisabilité du procédé de traitement

En France, le programme national NEEDS, porté par plusieurs acteurs liés à l'énergie nucléaire, tels que le CNRS, le CEA, EDF, AREVA, l'ANDRA et l'IRSN a également contribué au développement de cette filière en finançant plusieurs études sur la physique, les matériaux et la chimie du réacteur à sels fondus.

## **A.1 Historique des concepts de réacteurs nucléaires utilisant un sel fondu**

### **A.1.1 L'Aircraft Reactor Experiment (ARE)**

L'idée du réacteur à sels fondus est apparue aux Etats-Unis au milieu des années 1950 à l'Oak Ridge National Laboratory (ORNL) dans le Tennessee. Les premiers travaux sur le réacteur à sels fondus ont été réalisés dans le cadre d'un programme militaire. Ce programme qui avait pour objet la recherche sur la propulsion d'avions, a conduit en 1954 au développement de l'Aircraft Reactor Experiment (ARE). Ce réacteur de 2,5 MW<sub>th</sub> a fonctionné pendant une centaine d'heures sans être testé en vol. Le sel combustible était composé d'un mélange fluorure de lithium, zirconium et uranium.

### A.1.2 Le Molten Salt Reactor Experiment (MSRE)

De 1965 à 1968, a été construit un réacteur expérimental basé sur un combustible nucléaire liquide composé d'un mélange de fluorure de lithium, béryllium, zirconium et uranium,  $\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4\text{-UF}_4$  (65-29-5-1 mol%) [12,13]. Le Molten Salt Reactor Experiment (MSRE), Figure I.2, réacteur de 8,5 MW<sub>th</sub> a fonctionné avec différents matériaux fissiles, tels que l'uranium 233 et 235 et également le plutonium 239. Il a notamment fonctionné avec de l'uranium enrichi à 30% pendant 16 mois. Le MSRE fonctionnait en spectre neutronique thermique, les neutrons étant ralentis par du graphite. En effet, le cœur était constitué d'un bloc de graphite dans lequel des canaux assuraient la circulation du sel vers les échangeurs à l'aide d'une pompe également en graphite. Le fonctionnement du MSRE durant 16 mois a permis d'évaluer la durée de vie du graphite, estimée à quatre ans, le graphite étant dégradé par les neutrons produits lors de la réaction de fission.

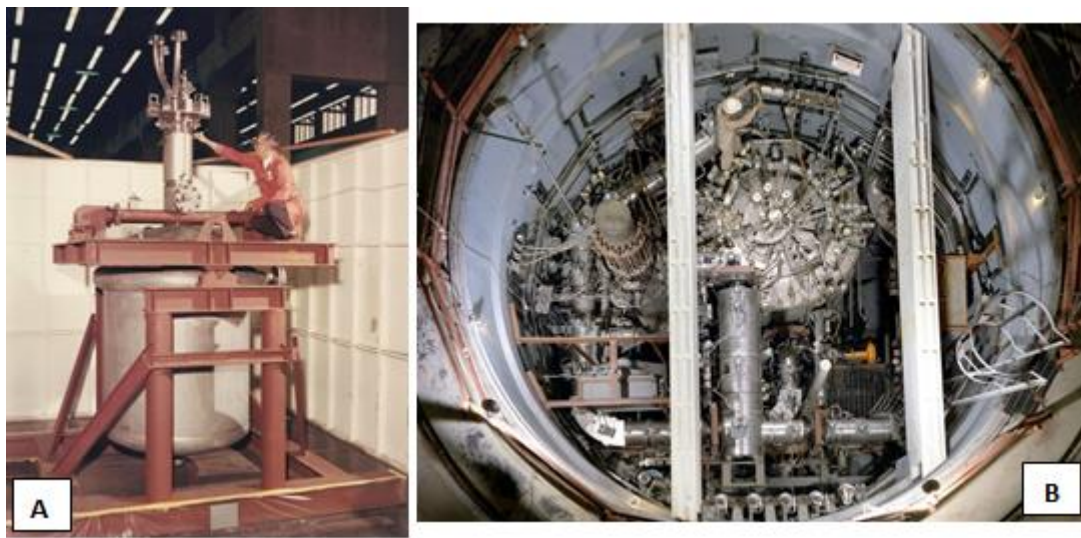


Figure I.2 : Photographies du concept MSRE : A, le cœur du réacteur et B, l'intérieur de l'enceinte de protection.

### A.1.3 Le Molten Salt Breeder Reactor (MSBR)

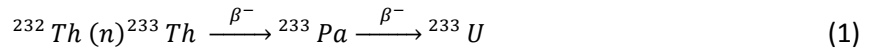
Après le succès du réacteur expérimental (MSRE), la recherche et le développement sur ce type de concept se sont orientés vers un réacteur surgénérateur de puissance, le Molten Salt Breeder Reactor (MSBR) [14,15], la surgénération étant la capacité d'un réacteur à produire plus de matière fissile qu'il n'en consomme. Le MSBR devait fonctionner avec le cycle  $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$ , son combustible étant constitué du mélange de sels,  $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4$ .

#### *Cycle du combustible : intérêt du cycle Th/U*

Le thorium 232 est un noyau fertile qui après capture neutronique puis désintégration  $\beta^-$ , se transforme en protactinium 233 en 22 minutes. Après 27 jours, le protactinium 233 subit une désintégration  $\beta^-$  avec production de l'uranium 233 qui est un noyau fissile. Dans le cycle U/Pu, l'uranium 238 est le noyau fertile qui produit un noyau fissile, le plutonium 239, par le même type de capture et de désintégrations mais avec des périodes plus courtes que dans le cycle Th/U.

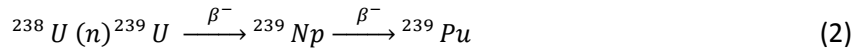
Les réactions de production des noyaux fissiles à partir des noyaux fertiles sont les suivantes :

Pour le cycle Th/U



$$t_{1/2} \text{ Th } (233) = 22 \text{ min} \quad t_{1/2} \text{ Pa } (233) = 27 \text{ j}$$

Pour le cycle U/Pu



$$t_{1/2} \text{ U } (239) = 23 \text{ min} \quad t_{1/2} \text{ Np } (239) = 2 \text{ min}$$

Le seul noyau fissile naturel est l'uranium 235. Il est contenu à 0,7% dans l'uranium naturel. Un noyau est dit fissile lorsque, percuté par un neutron, il produit deux noyaux plus légers et au moins un neutron. L'énergie libérée (environ 20 MeV) provient de la différence de masse entre le noyau lourd et les deux noyaux légers. Un noyau dit fertile est un noyau qui après capture d'un neutron et de multiples décroissances, produit un noyau fissile [16-18] (Figure I.3).

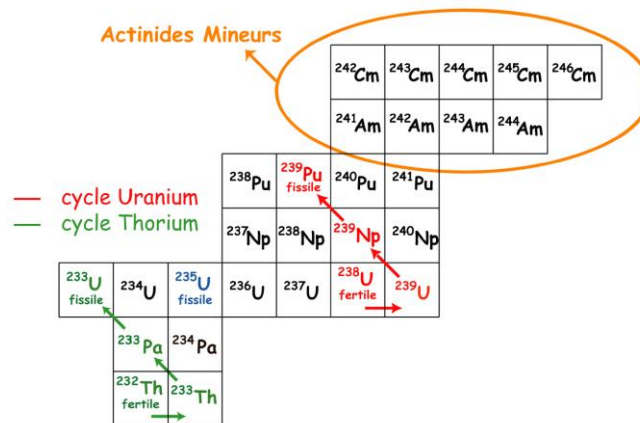


Figure I.3 : Diagramme des deux cycles du combustible. Le cycle uranium et le cycle thorium [19].

Il existe deux noyaux fertiles naturels : L'uranium 238 et le thorium 232. Les ressources naturelles terrestres abondantes en uranium 238, et en thorium 232 sont propices pour l'énergie nucléaire. Dans la croûte terrestre, le thorium est en abondance trois fois supérieure à l'uranium [20]. Actuellement, une grande quantité de thorium issu de certaines industries comme la métallurgie des terres rares, l'industrie du verre ou de l'électronique est disponible. En France, 10000 tonnes de thorium ont déjà été extraites.

L'uranium 233, matériau fissile dans le cycle Th/U n'existe pas à l'état naturel, ce qui signifie qu'au démarrage d'un réacteur à base de combustible thorié, l'élément fissile sera de l'uranium 235 ou du plutonium 239 (produit en quantité dans les réacteurs actuels). Une autre option est de produire de l'uranium 233 en introduisant des crayons de combustible contenant de l'oxyde de thorium dans les réacteurs actuels.

Selon le cycle Th/U ou U/Pu, le spectre neutronique qui donne la distribution des neutrons selon leur énergie est différent (Figure I.4). La combinaison de la probabilité de rencontre, du nombre et de l'énergie des neutrons disponibles est un facteur essentiel pour permettre la réaction en chaîne et assurer la régénération du système. [21,22].

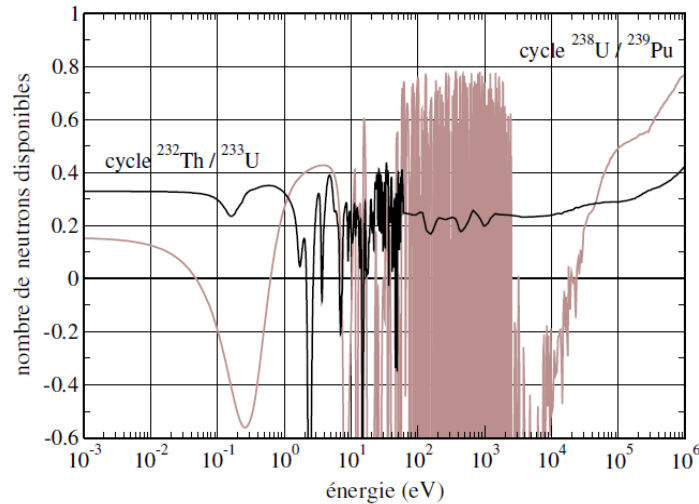


Figure I.4 : Distribution des neutrons selon leur énergie [23].

Pour le cycle thorium, la régénération est possible en spectre rapide et thermique. Cependant, travailler en spectre rapide présente plusieurs avantages, tels que permettre la surgénération (produire plus d'un neutron par fission), augmenter la probabilité de fission des actinides mineurs et diminuer la probabilité de captures des produits de fission [23].

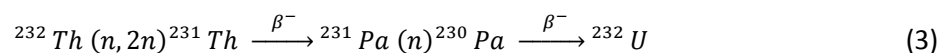
Les déchets nucléaires sont constitués de produits issus de la fission. Actuellement les déchets nucléaires contiennent également des actinides mineurs, produits formés par captures neutroniques sur l'uranium ou le thorium. Ainsi le cycle U/Pu produit des actinides mineurs après seulement deux à trois captures neutroniques. Tandis que le cycle Th/U nécessite plus de captures successives pour former des actinides mineurs (Figure I.3).

Ainsi, les principaux avantages du cycle thorium par rapport au cycle uranium sont :

- Faible numéro atomique du thorium relatif à l'uranium (production moindre des actinides mineurs).
- Large gamme spectrale énergétique (possibilité d'atteindre la surgénération en spectre thermique et rapide).
- Les grandes quantités de thorium déjà extraites.

Les principaux inconvénients sont :

- L'absence de l'isotope naturel fissile <sup>233</sup>U.
- La formation en cycle thorium de l'uranium 232 par une réaction (n,2n) sur <sup>232</sup>Th :



$$t_{1/2} \text{ Th } (231) = 25,5 \text{ h} \quad t_{1/2} \text{ Pa } (232) = 1,32 \text{ j}$$

L'uranium 232, élément radioactif de période 69 années, a un descendant radioactif, le thallium 208, qui émet dans environ 30% des cas un photon gamma de 2614 keV, très énergétique et dangereux. Ainsi, lors du traitement du sel combustible, la présence de thallium 208 rend la manipulation directe de ce combustible impossible. Les travaux de Leniau [24] ont montré l'impact de l'utilisation d'un combustible (Th,U)O<sub>2</sub> sur le retraitement du combustible usé provenant d'un REP thorié. La conclusion est que le débit de dose augmente considérablement et qu'il faut repenser entièrement les usines de retraitement et de fabrication pour pouvoir manipuler le combustible en sécurité. L'étude de Leniau a comparé un combustible usé issu des cycles U/Pu et Th/U après un temps de mise en stockage de 10 ans avant de procéder à la séparation chimique. Le retraitement d'un combustible usé issu du cycle Th/U nécessite, pour la protection du manipulateur, une augmentation de l'épaisseur de la protection en kiowaglass (matériau contenant 30% de plomb) de 42 cm par rapport au cycle U/Pu.

### ***Le MSBR : recherche et développement***

L'Oak Ridge National Laboratory produisait un rapport trimestriel détaillé sur l'évolution de son programme de recherche sur le concept MSBR. Ce rapport était établi selon une même structure, en deux grandes parties : les études sur le design du réacteur et les études sur les matériaux. A l'intérieur de la première partie, différents thèmes étaient présentés tels que les plans de conception et les calculs neutroniques, le développement d'équipement et les recherches sur l'ingénierie du réacteur. La deuxième partie abordait les thèmes de la métallurgie, des dommages radiatifs et chimiques et du retraitement du combustible usé. Ces rapports ont été une ressource majeure pour la compréhension de la chimie du sel combustible notamment lors de nos études sur l'extraction réductrice.

A la fin des années 60, la recherche et le développement étaient axés sur la conception du MSBR. L'objectif était d'étudier la faisabilité de produire de l'électricité à bas coût avec un faible inventaire en matière fissile. Le Molten Salt Breeder Reactor (MSBR) était associé à une unité de retraitement permettant de séparer les produits de fission et les actinides produits. Cette unité de traitement permettait d'atteindre la surgénération. Ces importants travaux de recherche ont mis en évidence deux principales problématiques. En premier lieu, le fonctionnement du réacteur en spectre thermique requiert la thermalisation des neutrons qui est assurée par un bloc en graphite dans lequel circule le combustible liquide. Le modérateur graphite a une durée de vie estimée à quatre ans [25], ce qui impose un arrêt du réacteur pour permettre le renouvellement du cœur. Par ailleurs, pour atteindre la surgénération, le flux quotidien de sel combustible à traiter est d'environ 4000 litres, ce qui est un volume très important nécessitant des installations de très grande taille.

### ***Description du réacteur MSBR***

La Figure I.5 présente le schéma global d'un réacteur nucléaire de type sel fondu. Si le réacteur fonctionne en spectre thermique, des barres de contrôle et un cœur en graphite sont nécessaires. En ce qui concerne la partie du système de transfert énergétique, le combustible liquide subissant une élévation de température due à la réaction de fission, il transfère son énergie à un circuit secondaire, dit sel de refroidissement. L'énergie est ensuite transférée du sel de refroidissement à un circuit d'eau. L'eau est alors vaporisée sous pression, conduite dans une turbine à vapeur qui génère finalement de l'électricité [26].



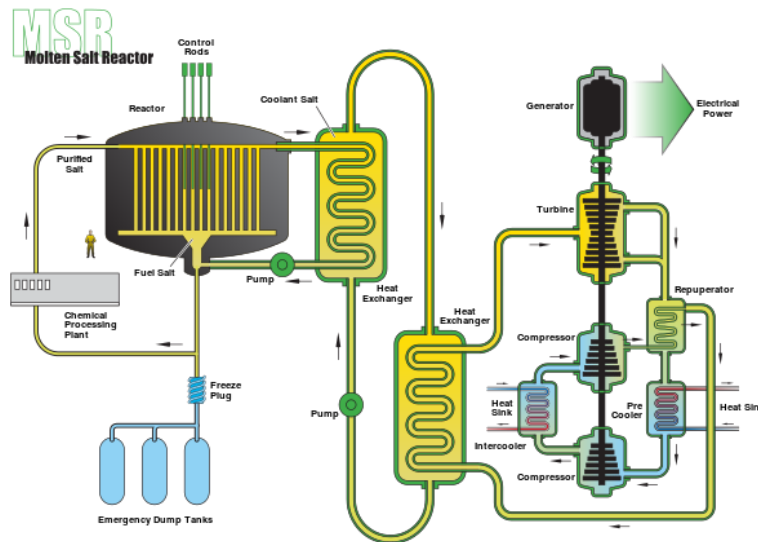


Figure I.5 : Schéma d'un réacteur à sels fondus (MSR) incluant le réacteur nucléaire, le système de conversion d'énergie et l'unité de retraitement du combustible usé associée.

Le MSBR est muni d'un système passif constitué d'un bouchon de sel refroidi au fond de la cuve du réacteur et qui permet de vidanger le sel combustible en cas d'élévation de température ou en cas de coupure électrique. Il s'agit d'un système de sûreté passif. Dès que le bouchon n'est plus refroidi, il fusionne, ce qui assure en quelques minutes le transfert du sel combustible du cœur du réacteur vers le réservoir de vidange dont la géométrie et le design sont adaptés pour arrêter la réaction de fission et gérer la chaleur résiduelle produite par les produits de fission.

Le MSBR est associé à une unité de retraitement dont l'objectif est d'extraire les produits de fission en ligne [27]. L'unité de traitement installée sur le site offre l'avantage d'associer sur un site unique un réacteur producteur d'électricité et son usine de retraitement associée, ce qui diminue fortement les inconvénients liés au transport de produits radioactifs.

Finalement, et bien que le concept MSR soit très séduisant, au milieu des années 1970, l'US Department of Energy (DOE) décide d'abandonner les recherches sur ce concept et de les orienter vers le réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium qui présente une meilleure capacité de surgénération.

#### A.1.4 Le Molten Salt Fast Reactor (MSFR)

Si la recherche sur le concept MSR a été fortement ralentie dans les années 70 aux Etats-Unis, d'autres concepts basés sur un combustible sel fondu et plus ou moins aboutis ont été étudiés dans le reste du monde [28].

En Russie, sur la base d'études réalisées dans les années 70, le concept MOSART pour Molten Salt Actinide Recycler and Transmuter a été défini dans les années 2000. Le concept MOSART, développé par le Kurchatov Institute à Moscou, n'utilise pas de modérateur graphite ce qui conduit à un fonctionnement du réacteur en spectre neutronique rapide. Le réacteur qui est constitué d'un mélange de sels fluorures de composition chimique,  $\text{LiF-NaF-BeF}_2$  (15-58-27 mol%) est initialement alimenté en matière fissile par différents isotopes du plutonium et d'actinides mineurs provenant du

combustible usé de réacteurs à eau pressurisé (REP ou PWR) avec ou sans support fertile Th-U [29,30]. Ce système peut également être utilisé pour produire de l'uranium 233.

Au Japon, la technologie du réacteur à sels fondus, sous la dénomination de concept FUJI, a été développée par le groupe de Furukawa depuis les années 70. Leurs travaux reposent sur le concept MSBR avec plusieurs améliorations mais ils ont conservé le spectre thermique et le modérateur en graphite [31,32].

Au début des années 80, un regain d'intérêt pour le réacteur à sels fondus a été constaté notamment en France par le biais d'EDF et du CEA. Depuis une dizaine d'années, le CNRS travaille sur un nouveau concept, baptisé MSFR [16,33-35] (pour Molten Salt Fast Reactor). Les différences majeures entre le MSBR et le MSFR sont (i) la suppression des modérateurs (graphite du cœur et  $\text{BeF}_2$  du sel combustible) afin d'avoir un spectre neutronique rapide, et (ii) un design prévoyant une couverture fertile qui assure la surgénération. Avec cette configuration et contrairement au MSBR, les coefficients de réactivité sont très négatifs, ce qui est nécessaire pour assurer une sûreté intrinsèque d'un concept. En effet, un coefficient de réactivité négatif signifie qu'une augmentation de la température entraîne une diminution de la réactivité et donc de la réaction en chaîne. L'ensemble de ces avancées a conduit le GIF en 2008 à désigner le MSFR comme le concept de référence pour le réacteur nucléaire à sels fondus.

## **B. Description du MSFR**

### **B.1 Caractéristiques et design du réacteur MSFR**

Le MSFR fonctionne en spectre de neutrons rapides, basé sur le cycle Th/U. Ce réacteur est à la fois surgénérateur (producteur de matière fissile) et brûleur d'actinides mineurs. Son design intègre une unité de retraitement du combustible usé, retraitement qui est effectué pendant le fonctionnement du réacteur contrairement aux réacteurs utilisant un combustible solide. L'uranium 233 est l'élément fissile du cycle Th/U. Pour pallier l'absence de ce noyau à l'état naturel, la charge initiale en matière fissile du MSFR peut être de l'uranium 235 enrichi (entre 5 et 30 % en masse), du plutonium 239 ou un mélange d'uranium naturel et de transuraniens (TRU) qui est actuellement produit par les réacteurs à eau pressurisée (REP).

Dans le concept MSFR, les réactions de fission nucléaire ont lieu dans le sel combustible circulant dans le cœur où une masse critique est atteinte. Les caractéristiques du concept MSFR, tel qu'il est aujourd'hui étudié, sont détaillées dans le Tableau I.2.

Puissance thermique	3 GW <sub>Th</sub>
Composition initiale du sel combustible	<sup>7</sup> LiF- <sup>232</sup> ThF <sub>4</sub> -( <sup>233</sup> UF <sub>4</sub> ) avec 77,5-19,5-3,0 mol%
Température de fusion	565°C
Echauffement du sel en cœur	100°C
Température moyenne en cœur	700°C
Volume du sel combustible	18 m <sup>3</sup>
- dans le cœur	9 m <sup>3</sup>
- dans les boucles de circulation	9 m <sup>3</sup>
Diamètre du cylindre	2,255 m
Hauteur du cylindre	2,255 m
Temps de circulation du sel	4,0 s
Coefficient de dilatation	8,82.10 <sup>-4</sup> g.cm <sup>-3</sup> .°C <sup>-1</sup>
Volume de la couverture fertile	7,3 m <sup>3</sup>

Tableau I.2 : Caractéristiques du MSFR utilisé pour le benchmark neutronique réalisé dans le projet EVOL [36].

Le volume du réacteur peut être décomposé en trois parties: le cœur, le volume d'extraction supérieur et le volume d'injection inférieur comme représentés sur la Figure I.6. Le volume du sel est de 18 m<sup>3</sup> distribué de manière égale entre le cœur et les boucles de circulation. Le sel combustible circule du bas vers le haut du cœur à l'aide de pompes situées en hauteur. Le cœur est divisé en 16 parties chacune ayant une pompe et un échangeur. Le temps de circulation du sel fondu dans le réacteur est de 4 secondes.

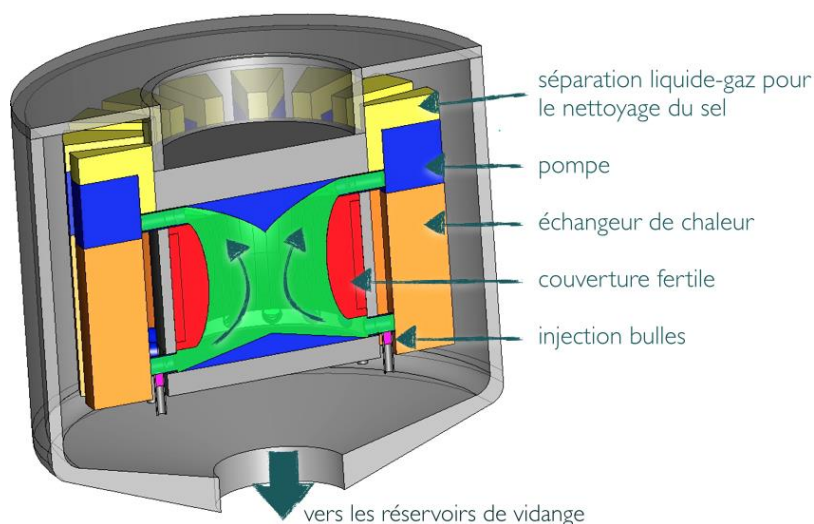


Figure I.6 : Schéma du cœur et des boucles de circulation du sel combustible du MSFR [37].

Pour atteindre un fonctionnement optimal, le débit de retraitement du sel combustible doit être d'environ 40 litres par jour [38]. Cette valeur est considérablement plus faible que celle nécessaire au bon fonctionnement du concept MSBR (4000 litres/jour). Cela est due au spectre neutronique rapide (qui diminue la section de capture des lanthanides) et à la couverture fertile qui assure la production de l'uranium 233. La couverture fertile est constituée d'un mélange LiF-ThF<sub>4</sub> dont le traitement régulier permet l'extraction de l'uranium 233 produit.

## B.2 Le sel combustible : propriétés physico-chimiques

L'un des objectifs du projet EVOL était de proposer une composition de sel combustible pour un réacteur de démonstration. La question de la composition du sel combustible est liée à la non disponibilité de l'uranium 233 et à une question : faut-il produire de l'uranium 233 dans les réacteurs actuels avant de démarrer le MSFR ou faut-il démarrer le MSFR avec un sel combustible contenant une matière fissile autre que l'uranium 233 ? Sachant que pour une vision à long terme, le sel combustible du MSFR sera composé entre autres d'uranium 233. Par ailleurs, le sel de la couverture fertile est composé du mélange binaire LiF-ThF<sub>4</sub>. C'est pourquoi nous avons choisi dans le cadre de ce travail de doctorat d'étudier les propriétés chimiques du sel LiF-ThF<sub>4</sub> et la solvation des éléments dans ce solvant. Dans le cadre du projet EVOL, le diagramme de phase du système binaire LiF-ThF<sub>4</sub> a été redéterminé (Figure I.7) et les propriétés physico-chimiques de ce sel ont été déterminées (Tableau I.3).

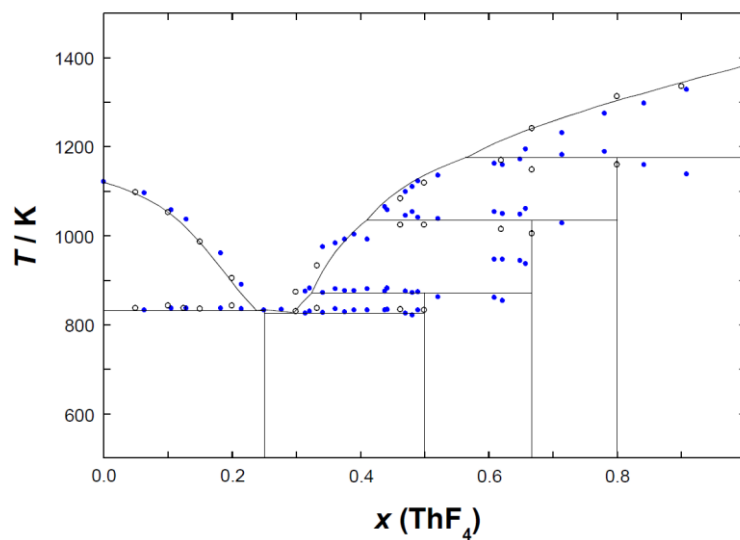


Figure I.7 : Diagramme de phase du système binaire LiF-ThF<sub>4</sub>. Points expérimentaux : ● Beilmann [39,40] et ○ Thoma [41].

Propriétés	LiF-ThF <sub>4</sub> (78-22 mol%)	Zone en température de validité (°C)
Température de fusion (T) (°C)	525	
Capacité calorifique (C <sub>p</sub> ) (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$(-1,111 + 0,00278 \times T_{(K)}).10^3$	594 - 634
Conductivité thermique (λ) (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$0,928 + 8,397.10^{-5} \times T_{(K)}$	618 - 747
Densité (ρ) (g.cm <sup>-3</sup> )	$4,094 - 8,82.10^{-4} \times (T_{(K)} - 1008)$	620 - 850
Viscosité (μ) <sup>1</sup> (Pa.s)	$\rho \times 5,54.10^{-5} \times \exp(3689/T_{(K)})$	625 - 846
Viscosité (ν) <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$5,54.10^{-8} \times \exp(3689/T_{(K)})$	625 - 846

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques de deux compositions différentes de sel combustible pour le MSFR [29] <sup>1</sup> viscosité dynamique et <sup>2</sup> viscosité cinématique.

### B.3 Traitement du combustible

Le traitement du combustible utilisé est une étape essentielle pour respecter les recommandations du GIF. De plus dans le cadre du concept MSFR, le retraitement est nécessaire d'un point de vue neutronique pour maintenir le fonctionnement du réacteur. En effet, sans retraitement et malgré un spectre rapide qui limite les réactions de captures sur les produits de fission, le réacteur ne pourrait fonctionner que quelques mois. Il a été montré qu'un débit de 40 litres par jour suffit pour maintenir le fonctionnement optimal du réacteur.

Les objectifs du retraitement sont :

- La récupération de l'uranium pour le démarrage d'autres réacteurs (action de surgénération).
- Le traitement des actinides mineurs, maintenus dans le cycle du réacteur en étant réinjectés en cœur après séparation des produits de fission. Le MSFR fonctionne en cycle fermé et les actinides mineurs ne sont plus mis en stockage avec les déchets ultimes (action de transmutation).
- L'extraction des lanthanides avant d'atteindre leur solubilité dans le sel combustible puis une mise en stockage.

Le traitement du combustible est divisé en deux parties. La première partie (dite de traitement en ligne) est réalisée directement dans le réacteur. La seconde partie (dite de traitement par batch) consiste à prélever quotidiennement un volume donné de combustible (40 litres) et de traiter ce sel fondu en plusieurs afin de séparer les différents éléments (Figure I.8). Toutes les étapes du procédé de traitement sont détaillées ci-dessous.

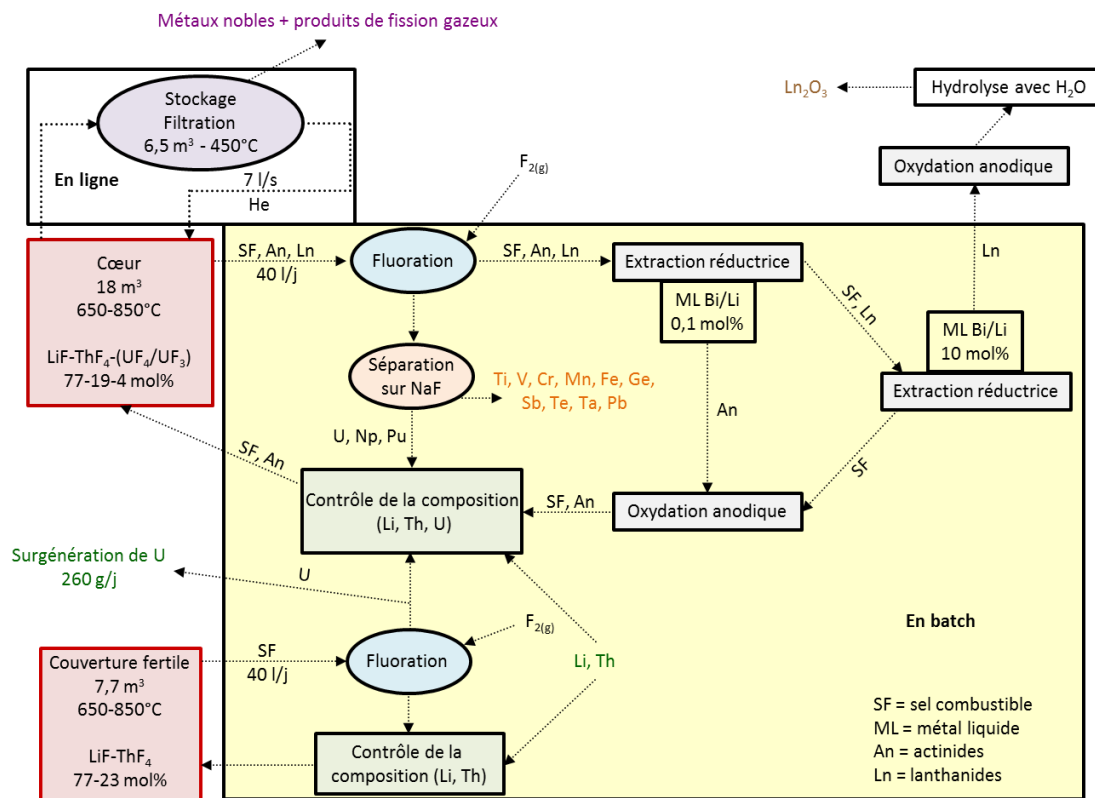


Figure I.8: Schéma de traitement du combustible utilisé.

### B.3.1 Extraction par bullage de gaz

Le bullage de gaz est un procédé “en ligne” qui est réalisé directement dans l’enceinte du réacteur. Un mélange gazeux contenant de l’hélium et des gaz de fission extraits est injecté dans le cœur du réacteur entraînant les produits de fission gazeux mais aussi les produits de fission formés à l’état métallique par un processus séparative de flottation. Cette étape a été proposée et a fait l’objet de nombreuses recherches par l’ORNL [42-44]. Dans le cadre du projet EVOL, une boucle de fluorure fondu avec un système d’injection et de séparation de bulles gazeuses a été construite au LPSC de Grenoble [45]. Le projet FFFER pour Forced Fluoride Flow for Experimental Research a démarré par la mise en circulation d’un mélange fondu de sels fluorure LiF-NaF-KF (FLiNaK) à 600°C fin 2014 (Figure I.9). Cette installation a également permis d’étudier le système de drainage d’un sel fondu par la technique du bouchon froid.

Les études expérimentales de l’ORNL ont montré que l’iode, le tritium, le krypton et le xénon étaient extraits par ce procédé. Le gaz est introduit avec un débit de 7 litres par seconde. Après bullage dans le réacteur d’où il extrait les produits de fission précédemment cités, le gaz est introduit dans un réservoir de stockage de 6,5 m<sup>3</sup> pendant 2 heures puis il circule à travers des pièges à charbon actif pendant 50 heures [47].

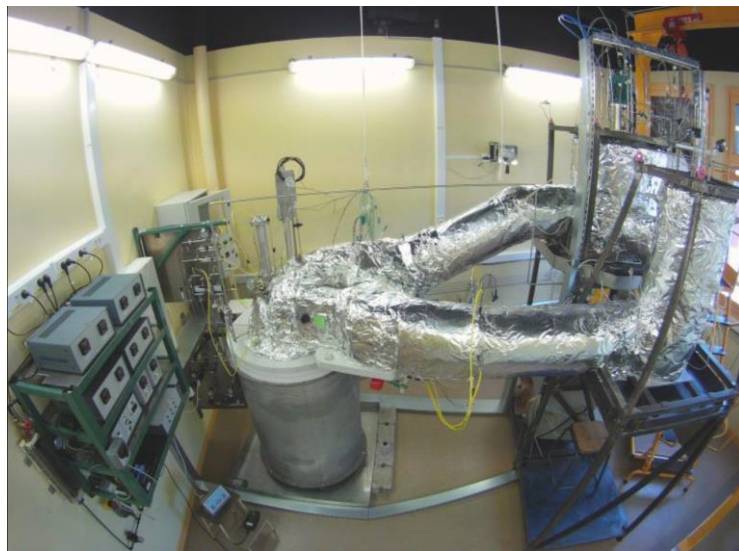


Figure I.9 : Photographie de la boucle de sel fluorure fondu circulant à l’aide d’une pompe au LPSC de Grenoble [45].

### B.3.2 Extraction par fluoration

L’étape de fluoration est la première étape du traitement par batch. Ce procédé a été étudié par l’ORNL et les résultats obtenus peuvent être utilisés pour le retraitement du combustible usé du concept MSFR [47]. Le principe de la technique consiste à introduire du fluor gazeux dans le sel combustible afin d’oxyder tous les éléments solubilisés dans le sel fondu à leur état d’oxydation maximal. Certains éléments produits par oxydation sont à l’état gazeux, ce qui permet de les séparer directement du sel fondu. Pour éviter la corrosion des matériaux de structure, la paroi du réacteur est refroidie par l’alliage NaK. Cela conduit à la formation d’une couche gelée de sel à la surface interne de la paroi qui protège les matériaux de structure et diminue leur vitesse de corrosion. L’uranium et le neptunium sont extraits par fluoration. Le plutonium peut également être oxydé et extrait en partie par cette technique [47]. La fluoration est réalisée dans un réacteur chimique avec le combustible et le fluor gazeux injectés à contre-courant (Figure I.10). Le dimensionnement du

réacteur doit être optimal pour que la réaction ait lieu en son centre. Les espèces gazeuses formées sont récupérées dans la partie supérieure du réacteur. Le gaz contenant les actinides U, Np et Pu et les produits de fission circule ensuite dans des pièges contenant du fluorure de sodium (NaF) [46]. Le processus d'adsorption/désorption des éléments dans le piège est dépendant de la température. Ainsi pour séparer sélectivement les éléments, il suffit d'ajuster la température en chauffant ou refroidissant le piège de NaF. Cette technique permet une adsorption puis une désorption sélective d' $UF_6$ ,  $NpF_6$  et  $PuF_6$  et la séparation des actinides des produits de fission. Les éléments sont ensuite réduits par l'action de l'hydrogène (un balayage en argon peut-être suffisant pour permettre la réduction) et les actinides sont réintroduits dans le cœur. La récupération de l'uranium de la couverture fertile utilise la même technique de fluoration. Un stockage préalable de 3 mois afin de permettre la décroissance de Pa en U avant de réaliser le traitement par fluoration serait une solution pour ne pas gérer le protactinium et sa décroissance pendant les étapes de traitement, mais s'avère peu recommandé du point de vue de la prolifération.

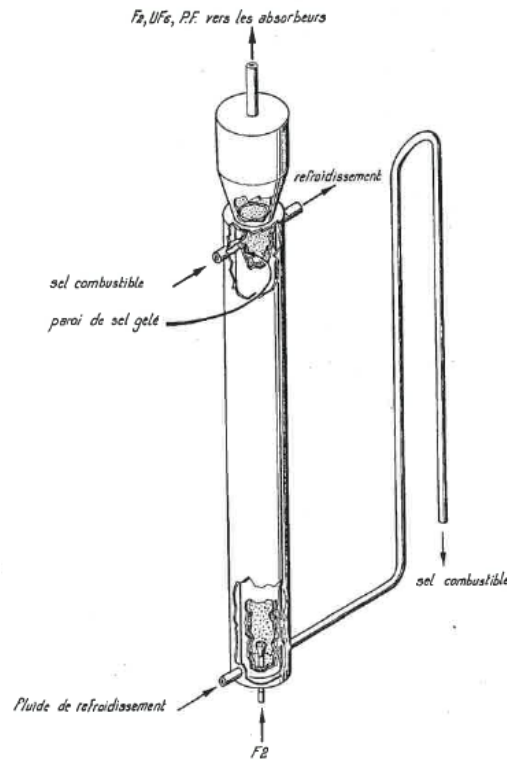


Figure I.10 : Schéma du réacteur de fluoration [46].

Tous les éléments gazeux extraits par fluoration sont ensuite réduits à leur état initial d'oxydation en utilisant l'hydrogène gazeux avant le stockage. L'ensemble des réactions chimiques de la fluoration est donné ci-dessous :

1. Production électrolytique de fluor :



2. Oxydation des éléments par le fluor gazeux :



3. Séparation par adsorption/désorption sur piège NaF à des températures caractéristiques de chaque élément [46].

4. Réduction par l'hydrogène :



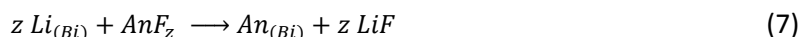
### B.3.3 Extraction réductrice : séparation actinides/lanthanides

#### a. Extraction des actinides

Le procédé retenu pour l'extraction des actinides mineurs est une extraction réductrice. L'extraction est réalisée par contact entre le sel combustible utilisé et une phase métallique constituée de bismuth liquide dans lequel un élément réducteur est solubilisé. L'élément réducteur choisi est le lithium. La phase métallique utilisée est constituée de bismuth. En effet, cet élément présente plusieurs avantages. Il n'est pas toxique, sa température de fusion est basse (271°C) et sa température de vaporisation élevée (1564°C). Il est peu coûteux, abondant, permet une bonne solubilisation des actinides et lanthanides (entre 1 et 20 mol% selon l'élément) [46] et une bonne sélectivité pour la séparation An/Ln que nous le verrons plus tard.

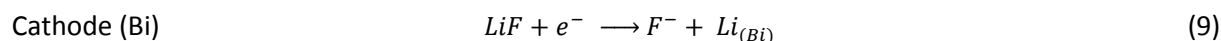
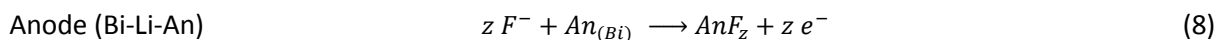
L'efficacité de l'extraction dépend de plusieurs paramètres : les propriétés redox et acido-basiques des éléments à extraire, le potentiel redox du métal liquide, la cinétique de transfert de masse (de la phase saline à la phase métallique) et le procédé de mise en contact (flux à contre-courant, agitation ou/et dispersion du métal liquide sous forme de gouttelettes dans le sel fondu). Les deux premiers paramètres sont liés aux propriétés intrinsèques des éléments, à la chimie du sel combustible et de la phase métallique.

Le principe de l'extraction réductrice est basé sur la réaction (7) :



Après la réduction les actinides mineurs (notés An) et leur solubilisation dans la nappe de bismuth, les actinides sont ensuite récupérés par oxydation anodique dans le sel combustible propre avant sa remise en cœur.

L'oxydation anodique des actinides mineurs contenus dans le métal liquide se fait par le procédé électrochimique suivant:



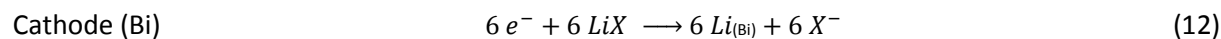
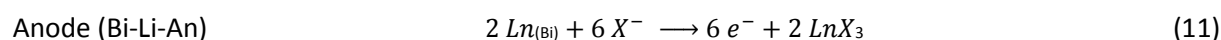
#### b. Extraction des lanthanides

Cette étape consiste à extraire les lanthanides du sel combustible utilisé. Le procédé d'extraction est identique à celui décrit précédemment. Les lanthanides sont généralement sous forme de cations trivalents. On peut écrire :

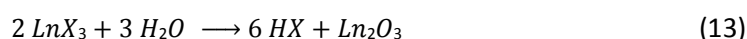




Des étapes spécifiques dans l'unité de retraitement permettent de gérer les lanthanides. Les lanthanides extraits dans la nappe métallique sont extraits par oxydation anodique dans le sel fondu LiF-LiCl (30-70 mol%) selon les réactions électrochimiques suivantes (dans lesquelles  $X^-$  représente l'halogénure):



La nappe de bismuth contenant le lithium est ainsi recyclée. Les lanthanides sont ensuite précipités sous forme d'oxyde. Cette étape se fait à l'aide de vapeur d'eau introduite dans le sel fondu selon la réaction [48] :



Les lanthanides sous forme d'oxydes peuvent ensuite être entreposés puis stockés.

Selon le bilan global réalisé sur toutes les étapes du retraitement en ligne du combustible utilisé du MSFR, seule l'étape d'extraction des lanthanides nécessite un apport extérieur de matière. Dans les autres étapes, les réactifs utilisés pour réaliser les étapes d'extraction sont tous régénérés au cours d'une autre étape du procédé.

### B.3.4 Etude prévisionnelle de l'extraction réductrice

L'étape d'extraction réductrice est l'étape qui a été le moins étudiée par le passé. Basée sur une réaction chimique redox, la détermination des conditions optimales d'extraction et de dés-extraction des actinides mineurs puis des lanthanides, nécessite la connaissance des propriétés redox et acido-basiques des éléments à extraire dans le milieu sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> et dans la nappe métallique liquide de Bi.

Dans le cas du retraitement du combustible utilisé du concept MSFR, il est nécessaire de séparer les actinides des lanthanides. La première extraction est une étape où la sélectivité est un paramètre important car elle consiste à extraire les actinides du sel combustible sans les lanthanides. Néanmoins, une extraction des actinides avec une faible proportion de lanthanides est privilégiée à une extraction qui laisserait des actinides dans le sel fondu (en effet, ceux-ci seraient ensuite extraits lors de la seconde étape d'extraction et finiraient avec les lanthanides en stockage). Pour respecter les recommandations du GIF, le minimum d'actinides doit être mis en stockage avec les déchets (moins de 1%).

#### a. Approche thermodynamique

L'efficacité et la sélectivité sont les deux paramètres à prendre en compte dans un procédé d'extraction. L'efficacité  $E_{FF(M)}$  peut être définie par le rapport du nombre de moles de l'élément dans la phase métallique ( $M$ ) sur le nombre totale de moles dans les deux phases (la phase métallique et la phase sel fondu)

$$E_{FF(M)} = \frac{n(M)}{n(M) + n(MFz)} \quad (15)$$

Le potentiel du métal liquide (ML) à l'équilibre est donné par le système redox  $\text{LiF}/\text{Li}_{(\text{Bi})}$  et le système redox de l'élément M,  $\text{MF}_z/\text{M}_{(\text{Bi})}$ .

Le système redox du lithium et sa relation de Nernst associée sont donnés par :



$$E_{\text{ML}} = E_{(\text{LiF}/\text{Li})}^0 + \frac{2,3RT}{zF} * \log \frac{a(\text{LiF})^z}{a(\text{Li})^z} = E_{(\text{LiF}/\text{Li})}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \left( \log \frac{x(\text{LiF})^z}{x(\text{Li})^z} + \log \frac{\gamma(\text{LiF})^z}{\gamma(\text{Li})^z} \right) \quad (17)$$

Le système redox de l'élément M et sa relation de Nernst associée sont donnés par:



$$E_{\text{ML}} = E_{(\text{MF}_z/\text{M})}^0 + \frac{2,3RT}{zF} * \log \frac{a(\text{MF}_z)}{a(\text{M})} = E_{(\text{MF}_z/\text{M})}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \left( \log \frac{x(\text{MF}_z)}{x(\text{M})} + \log \frac{\gamma(\text{MF}_z)}{\gamma(\text{M})} \right) \quad (19)$$

Avec :

$E_i^0$  : potentiel standard de l'élément  $i$ ;  $a(i)$  : activité de  $i$ ;  $\gamma(i)$  : coefficient d'activité de  $i$ ;  $x(i)$  : fraction molaire de  $i$ .

Une analyse thermodynamique de l'extraction réductrice a été réalisée [49,50] et un modèle analytique établi. Il est donné par les relations suivantes :

$$E_{\text{FF}(\text{M})} = \frac{1}{1+10^Y} \quad (20)$$

Avec :

$$Y = (E_{\text{ML}} - E_{(\text{MF}_z/\text{M})}^0) * \frac{zF}{2,3RT} - \log \frac{\gamma(\text{MF}_z)}{\gamma(\text{M})} - \log \frac{n(\text{ML})}{n(\text{SF})}$$

Et :

$$E_{\text{ML}} = E_{(\text{LiF}/\text{Li})}^0 + \frac{2,3RT}{zF} * \log \frac{x(\text{LiF})^z}{x(\text{Li})^z} * \log \frac{\gamma(\text{LiF})^z}{\gamma(\text{Li})^z}$$

Ainsi, on remarque que l'efficacité d'une extraction dépend de deux types de paramètres :

- Les paramètres ajustables du procédé : le rapport du nombre de moles de la phase saline,  $n(\text{SF})$  et de la phase métallique,  $n(\text{ML})$  et également la fraction molaire de l'élément réducteur au sein de la nappe de bismuth  $x(\text{Li})$ .
- Les paramètres constants : les potentiels standards  $E_{(\text{LiF}/\text{Li})}^0$  et  $E_{(\text{MF}_z/\text{M})}^0$ , les coefficients d'activité dans le bismuth  $\gamma(\text{M})$  et  $\gamma(\text{Li})^z$ , la constante  $K$  qui est égale à  $\frac{zF}{2,3RT}$  et le terme de solvation lié au sel combustible  $\Gamma_{(\text{M}/\text{Li})}$  défini par  $\Gamma_{(\text{M}/\text{Li})} = \log \frac{\gamma(\text{MF}_z)}{\gamma(\text{LiF})^z}$ .

### **b. Séparation actinides/lanthanides**

Des travaux précédents menés à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay [49,50] ont montré la possibilité de séparer les actinides des lanthanides du sel combustible. L'étude de l'influence des deux paramètres ajustables a permis de déterminer les conditions idéales pour réaliser l'extraction sélective des actinides puis ensuite l'extraction des lanthanides du sel combustible.

Le calcul de l'efficacité pour chaque actinide et lanthanide en utilisant les données de la littérature montre la possibilité d'extraire sélectivement les actinides mineurs ou les lanthanides du sel fondu [50,51] en fonction de la fraction molaire de lithium dans le bismuth (Figure I.11).

Cette figure montre que les actinides peuvent être extraits sélectivement par contact avec une nappe de bismuth contenant moins de 0,1 mol% de lithium. L'extraction des lanthanides pourra être réalisée par contact avec une nappe de bismuth contenant 10 mol% de lithium.

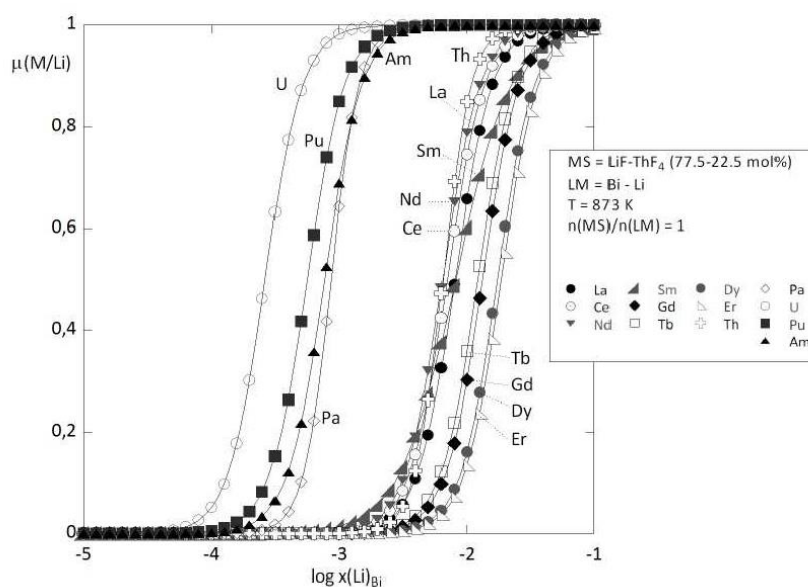


Figure I.11 : Efficacité d'extraction pour différents éléments selon le logarithme de la fraction molaire de lithium dans la nappe de bismuth [49,50].

## Bibliographie : Chapitre I

- [1] M.Z. Jacobson, Energy Environmental Sciences, vol. 2, p 148, **2009**
- [2] V.M. Fthenakis and H.C. Kim, Energy Policy, vol. 35, p 2549, **2007**
- [3] Ministère du Développement Durable, "Changements Climatiques: Guide Explicatif des Accords Internationaux", p 1-59 (**2005**)
- [4] NEA Nuclear Science Committee, "Actinide Separation Chemistry in Nuclear Waste Streams and Materials", p 1, **1997**
- [5] F. Carré and C. Renault, "Réacteurs nucléaires du futur " Techniques de l'Ingénieur, BN 3230, **2007**
- [6] Loi n°91-1381, du 30 Décembre 1991, relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs, Journal officiel, **1991**
- [7] Site web officiel du Forum International Génération 4: <http://www.gen-4.org/>
- [8] J. Serp, M. Allibert, O. Benes, S. Delpech, O. Feynberg, V. Ghetta, D. Heuer, D. Holcomb, V. Ignatiev, J.L. Kloosterman, L. Luzzi, E. Merle-Lucotte, J. Uhler, R. Yoshioka and D. Zhimin, Progress in Nuclear Energy, vol. 77, p 308, **2014**
- [9] Y.Q. Ji, S.D. Qu and W.X. Han, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 25, p 88, **2015**
- [10] T. Liu, J.S. Dong, L. Wang, Z.J. Li, X.T. Zhou, L.H. Lou and J. Zhang, Journal of Materials Science and Technology, vol. 31, p 269, **2015**
- [11] Y. Wang, H. Liu, G. Yu, J. Hou and C. Zeng, Journal of Fluorine Chemistry, vol. 178, p 14, **2015**
- [12] "Molten Salt Reactor Program Quarterly Progress Report for Period Ending October 31", ORNL Progress Report, no. 2626, **1958**
- [13] P.N. Haubenreich and J.R. Engel, Nuclear Applications and Technology, vol. 8, p 118, **1970**
- [14] E.S. Bettis R.C. Robertson, Nuclear Applications and Technology, vol. 8, p 190, **1970**
- [15] M.E. Whatley L.E. McNeese, W.L. Carter, L.M. Ferris and E.L. Nicholson, Nuclear Applications and Technology, vol. 8, p 170, **1970**
- [16] A. Nuttin, D. Heuer, A. Billebaud, R. Brissot, C. Le Brun, E. Liatard, J.M. Loiseaux, L. Mathieu, O. Meplan, E. Merle-Lucotte, H. Nifenecker, F. Perdu and S. David, Progress in Nuclear Energy, vol. 46, p 77, **2005**
- [17] S. David, A. Billebaud, M.E. Brandan, R. Brissot, A. Giorni, D. Heuer, J.M. Loiseaux, O. Meplan, H. Nifenecker, J.B. Viano and J.P. Schapira, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, vol. 443, p 510, **2000**
- [18] E. Merle-Lucotte, "Le cycle thorium en réacteur à sels fondus peut-il être une solution au problème énergétique du XXI<sup>ème</sup> siècle ? ", mémoire d'habilitation à diriger la recherche, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, **2008**

- [19] M.A. Cognet, "Etude préliminaire de la mesure du rapport alpha, rapport de la section efficace moyenne de capture sur celle de fission de  $^{233}\text{U}$ , sur la plateforme PEREN – Développement et étude du dispositif expérimental –", Ph.D, Université de Grenoble I, Grenoble, **2007**
- [20] P. Guillemain, "Recherche de la haute conversion en cycle thorium dans les réacteurs CANDU et REP", Ph.D, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, **2009**
- [21] L. Mathieu, "Cycle thorium et réacteurs à sels fondus : exploration du champ des paramètres et des contraintes définissant le Thorium Molten Salt Reactor ", Ph.D, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, **2002**
- [22] X. Doligez, "Influence du retraitement physico-chimique de sel combustible sur le comportement du MSFR et sur le dimensionnement de son unité de retraitement", Ph.D, Université de Grenoble I, Grenoble, **2010**
- [23] I. Bardez, "Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue", Ph.D, Université Paris 6, Paris, **2004**
- [24] B. Leniau, "Caractérisation des sources radioactives du cycle du combustible. Applications au cycle thorium : synthèse de l'uranium 232 en combustibles solides", Ph.D, Université Paris Sud, Orsay, **2013**
- [25] D. Scott and W.P. Eatherly, Nuclear Applications and Technology, vol. 8, p 179, **1970**
- [26] G. Capus, "Que savons-nous des ressources mondiales d'uranium ? ", CLEFS CEA, n°55, p 17, **2007**
- [27] A.M. Perry and H.F. Bauman, Nuclear Applications and Technology, vol. 8, p 208, **1970**
- [28] S. Delpech, "Molten Salts: fundamental and applications", Chapitre: "Molten salt for nuclear applications", Elsevier, **2013**
- [29] V. Ignatiev, O. Feynberg, I. Gnidoi, A. Merzlyakov, A. Surenkov, V. Uglov, A. Zagnitko, V. Subbotin, I. Sannikov, A. Toropov, V. Afonichkin, A. Bovet, V. Khokhlov, V. Shishkin, M. Kormilitsyn, A. Lizin and A. Osipenko, Annals of Nuclear Energy, vol. 64, p 408, **2014**
- [30] V. Ignatiev, O. Feynberg, A. Zagnitko, A. Merzlyakov, A. Surenkov, A. Panov, V. Subbotin, V. Afonichkin, V. Khokhlov and M. Kormilitsyn, Atomic Energy, vol. 112, p 157, **2012**
- [31] K. Furukawa, K. Arakawa, L. Berrin Erbay, Y. Ito, Y. Kato, H. Kiyavitskaya, A. Lecocq, K. Mitachi, R. Moir, H. Numata, J.P. Pleasant, Y. Sato, Y. Shimazu, V.A. Simonenco, D. Dayal Sood, C. Urban and R. Yoshioka, Energy Conversion and Management, vol. 49, p 1832, **2008**
- [32] R. Yoshioka, "Molten salts chemistry: from lab to applications", ch. 23, p 471, Elsevier Inc., **2013**
- [33] A. Nuttin, "Potentialités du concept de réacteur à sels fondus pour une production durable d'énergie nucléaire basée sur le cycle thorium en spectre épithermique", Ph.D, Université de Grenoble I, Grenoble, **2002**
- [34] S. Delpech, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, M. Allibert, V. Ghetta, C. Le-Brun, X. Doligez and G. Picard, journal of Fluorine Chemistry, vol. 130, p 11, **2008**
- [35] D. Heuer, L. Mathieu and E. Merle-Lucotte, Revue Générale du Nucléaire, n°5, Septembre-Octobre, **2009**
- [36] M. Brovchenko, "Etudes préliminaires de sûreté du réacteur à sels fondus MSFR", Ph.D, Université de Grenoble I, Grenoble, **2013**
- [37] A. Laureau, "Développement de modèles neutroniques pour le couplage thermohydraulique du MSFR et le calcul de paramètres cinétiques effectifs ", Ph.D, Université de Grenoble I, Grenoble, **2015**

- [38] S. Delpech, S. Jaskierowicz, G. Picard, E. Merle-Lucotte, D. Heuer and X. Doligez, "Innovative Nuclear System Based on Liquid Fuel", Proceedings of the International Congress on Advances in Nuclear Power Plants ICAPP, Tokyo, Japan, **2009**
- [39] E. Capelli, O. Benes, M. Beilmann and R.J.M. Konings, Journal of Chemical Thermodynamics, vol. 58, p 110, **2013**
- [40] M. Beilmann, "Thermodynamic investigation of fluoride salts for nuclear energy production", Ph.D, Universität Heidelberg, Heidelberg, **2013**
- [41] R.E. Thoma, H. Insley, B.S. Landau, H.A. Friedman and W.R. Grimes, Journal of Physical Chemistry, vol. 63, p 1266, **1959**
- [42] R.J. Kedl, "Bubble generator", ORNL Progress Report, no. 4396, p 95, **1969**
- [43] R.H. Chapman, "HRE-2 Design Manual", ORNL Progress Report, no. TM 348, p 112, **1964**
- [44] W.R. Grimes, Nuclear Applications and Technology, vol. 8, p 137, **1970**
- [45] V. Ghetta, D. Heuer, E. Merle-Lucotte and X. Doligez, "Boucle en convection forcée pour l'étude du nettoyage en ligne de caloporteurs de type sel fondu", Actes de conférence, Matériaux 2010, Nantes, **2010**
- [46] M. Jacquin, G. Damette, M. Brigaudeau, A. Lecocq, J.L. Romet, J.C. Baudoin and P. Jarny, "Fillière Sels Fondus", Dossier technique, CEA-EDF, vol. 1, **1976**
- [47] J.C. Mailen and G.J. Cathers, "Fluorination of falling droplets of molten fluoride salt as a means of recovering uranium and plutonium", ORNL Progress Report, no. 4224, p 1, **1968**
- [48] A. Laplace, J.F. Vigier, T. Plet, C. Renard, F. Abraham, C. Slim, S. Delpech and G. Picard, "Elaboration de solutions solides d'oxydes d'actinides et de lanthanides en milieu sels fondus: application à un nouveau procédé de refabrication du combustible par voie pyrochimique", Brevet déposé le 26/09/2011, n° FR 11/58572, **2011**
- [49] S. Jaskierowicz, "Chimie des mélanges de sels fondus: application à l'extraction réductrice d'actinides et de lanthanides par un métal liquide", Ph.D, Université Paris Sud, Orsay, **2012**
- [50] S. Delpech, Pure Applied Chemistry, vol. 85, p 71, **2013**

---

## Chapitre II – Détermination de données fondamentales : application au traitement du MSFR

### A. Etat des éléments dans le sel combustible et au cours du traitement

Le réacteur nucléaire en fonctionnement produit par réaction nucléaire des produits de fission et des actinides mineurs. On peut trouver dans le sel combustible tous les éléments de la classification périodique. Les étapes du traitement sont basées sur les propriétés redox et acido-basiques de ces éléments qui définissent leur état physique. On montrera que selon le potentiel redox du sel fondu, selon la spéciation de l'élément dans le milieu fluorure ou sa solubilité dans la phase métallique liquide, l'élément est extrait du sel ou non. L'établissement de l'inventaire des éléments à chaque étape du procédé de traitement est essentiel pour évaluer la pertinence du traitement, sa faisabilité et sa sûreté.

L'état physique d'un élément est directement lié à sa forme chimique majoritairement stable dans les conditions redox et de solvation du milieu. Afin de séparer les éléments solubilisés dans le sel combustible, celui-ci va connaître au cours du traitement, de nombreuses évolutions chimiques. Les éléments dissous vont évoluer avec les modifications du milieu. Selon les étapes, ils peuvent être réduits à l'état métallique ou être extraits sous forme gazeuse ou ne pas évoluer.

Dans un premier temps, il convient d'étudier l'évolution de la chimie du sel combustible dans le cœur puis lors des différentes étapes du traitement. Ensuite, sur cette base, on pourra estimer la réactivité des éléments dans chacune des étapes et en déduire leur forme chimique et leur état physique.

#### A.1 Principe de détermination d'un potentiel redox à partir des données thermodynamiques

La connaissance du potentiel redox du sel fondu permet d'estimer la forme majoritairement stable d'un élément et d'en déduire son état physique. Cette estimation est basée sur la relation de Nernst qui donne le rapport en concentration des espèces réduites et oxydées d'un élément selon le potentiel auquel il est contraint.

Soit la réaction redox :  $Ox + n e^- = Red + n F^-$  (1)

On a :

$$E_{SF} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{a(Ox)}{a(Red) a(F^-)^n} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{x(Ox) \gamma(Ox)}{x(Red) \gamma(Red) a(F^-)^n} \quad (2)$$

$$E_{SF} = E^{0*} + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{x(Ox)}{x(Red)} \quad (3)$$

Avec

$$E^{0*} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{\gamma(Ox)}{\gamma(Red) a(F^-)^n} \quad (4)$$



Dans ces relations  $E_{SF}$  est le potentiel du milieu sel fondu,  $E^0$  est le potentiel standard calculé à partir des données thermodynamiques des corps purs,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday,  $a(F)$ ,  $a(Ox)$  et  $a(Red)$  respectivement les activités des fluorures, de l'oxydant et du réducteur,  $x(Ox)$  et  $x(Red)$  leur fraction molaire et  $\gamma(Ox)$  et  $\gamma(Red)$  leur coefficient d'activité.

Lorsque la forme *Red* d'un élément  $M$  est dans son état métallique, son activité est égale à 1 :

$$a(Red) = a(M) = 1 \quad (5)$$

C'est notamment le cas des éléments produits à l'état métallique dans le cœur du réacteur par la réaction de fission. Cependant, lorsque l'élément  $M$  est réduit à l'état métallique par réaction avec le lithium puis solubilisé dans le métal liquide, comme c'est le cas lors de l'extraction réductrice (Chapitre I), son activité est donnée par la relation suivante :

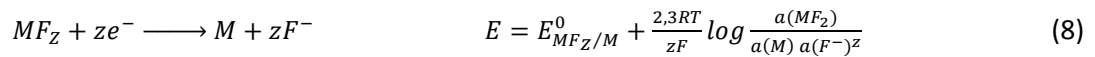
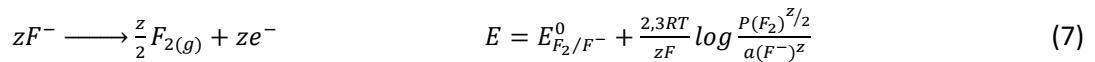
$$a(Red) = a(M)_{Bi} = x(M)_{Bi} \gamma(M)_{Bi} \quad (6)$$

Dans laquelle,  $x(M)_{Bi}$  et  $\gamma(M)_{Bi}$  représentent respectivement la fraction molaire et le coefficient d'activité de  $M$  dans le bismuth.

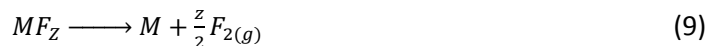
Ainsi, on définit dans la relation (4) un potentiel standard apparent  $E^{0*}$ , qui tient compte des effets de solvation soit dans le cas d'un élément  $M$  dont les formes *Ox* et *Red* seraient solubles dans le sel fondu, soit un élément  $M$  dont la forme *Ox* serait soluble dans le sel fondu et la forme *Red* soluble dans la phase métallique liquide.

Plusieurs bases de données rassemblent les données thermodynamiques des corps purs qui permettent le calcul de  $E^0$  en fonction de la température par exemple FactSage [1] ou HSC [2]. Selon la valeur du potentiel du milieu sel fondu  $E_{SF}$ , on peut, à partir de la relation (3), déduire le rapport des activités des formes *Ox* et *Red* d'un élément  $M$ . Pour connaître le rapport en concentrations, il est nécessaire de tenir compte des effets de solvation en introduisant les valeurs des coefficients d'activité.

La détermination de  $E^0$  est réalisée en prenant comme référence le potentiel du système redox  $F_2/F^-$  avec  $p(F_2)$  égale à 1 atmosphère et  $a(F^-)$ , activité des ions fluorure égale à 1. Pour un système redox  $MF_z/M$ , on considère les deux demi-réactions suivantes :



Soit la réaction redox chimique suivante :



Cette réaction fixe une égalité de potentiel correspondant à l'égalité des relations (7) et (8). On a alors :

$$E_{MF_z/M}^0 - E_{F_2/F^-}^0 = \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{p(F_2)^{z/2} a(M)}{a(MF_z)} \quad (10)$$

Par ailleurs, l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta G$  de la réaction (9) est donnée par :

$$\Delta G = -2,3RT \log \frac{P(F_2)^{1/2} a(M)}{a(MF_2)} \quad (11)$$

On en déduit, en combinant les relations (10) et (11) que :

$$\Delta G = -zF(E_{MF_2/M}^0 - E_{F_2/F^-}^0) \quad (12)$$

Par définition, le système de référence est le potentiel du système redox du fluor et donc selon la relation (7)  $E_{F_2/F^-}^0$  est égal à 0. L'enthalpie libre  $\Delta G$  se calcule à partir des données thermodynamiques des corps purs. Par conséquent, et de manière générale pour un système à  $n$  électrons, on utilisera pour calculer la valeur du potentiel standard  $E_{Ox/Red}^0$  d'un élément  $M$  la relation suivante :

$$\Delta G = -zFE_{Ox/Red}^0 \quad (13)$$

Pour chaque système  $Ox/Red$  associé à chaque élément  $M$ , on peut donc, dans la mesure où les données thermodynamiques sont connues, calculer la valeur de  $E^0$  et en déduire selon la valeur de  $E_{SF}$  le rapport des activités des formes oxydées et réduites de l'élément  $M$ . Les coefficients d'activité des éléments en phase saline n'étant pas connus, ce calcul donnera seulement une estimation de la forme majoritairement stable dans le sel fondu en tout point de l'installation, c'est-à-dire, dans le cœur et dans toutes les étapes du traitement. En ce qui concerne la solvation dans la phase métallique liquide, une grande partie des coefficients d'activité des métaux solubilisés dans le bismuth liquide a été déterminée par Lebedev [3]. Ces données seront utilisées pour le calcul de  $E^{0*}$ , dans la relation (4) dans lequel on pourra introduire la valeur de  $\gamma(Red)_{Bi}$  mais on considèrera que  $\gamma(Ox)_{Bi}$  est égal à 1. La problématique de la solvation dans le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> fera l'objet de la partie B de ce chapitre.

## A.2 Le potentiel redox dans le réacteur et dans les étapes du procédé de traitement

Afin de déterminer les formes majoritairement stables, il est nécessaire d'évaluer le potentiel redox du sel fondu  $E_{SF}$  pour utiliser les relations (3) et (4). D'une manière générale, tous les potentiels dans cette partie seront donnés par rapport au système du fluor. On les écrira  $E(V)/F_2$ .

La Figure II.1 rassemble les domaines de potentiel du sel fondu dans le cœur et les différentes étapes du traitement.

### A.2.1 Dans le cœur du réacteur

Le potentiel dans le cœur du réacteur composé du sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub>-(UF<sub>4</sub>/UF<sub>3</sub>) est fixé par le système redox soluble/soluble UF<sub>4</sub>/UF<sub>3</sub>. Le rapport de concentration entre l'uranium (III) et (IV) fixe le potentiel redox du sel selon la relation de Nernst donnée par :

$$E_{SF} = E_{UF_4/UF_3}^{0*} + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{[UF_4]}{[UF_3]} \quad (14)$$

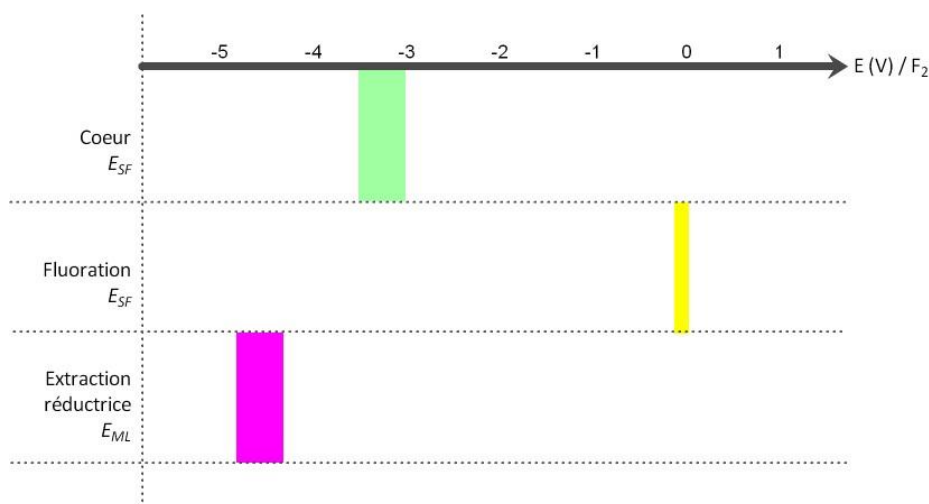
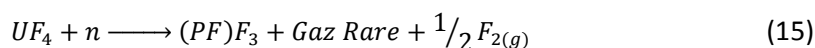


Figure II.1 : Diagramme présentant le domaine de potentiel du sel fondu dans le cœur, pendant la fluoruration et le potentiel du métal liquide pendant l'étape d'extraction réductrice.

En première approximation, on ne considère que la valeur de  $E_{UF_4/UF_3}^0$  pour faire les estimations et non la valeur de  $E_{UF_4/UF_3}^{0*}$  de la relation (4) qui n'est pas connue. On calcule une valeur de potentiel  $E_{UF_4/UF_3}^0$  à 800°C par rapport au potentiel du fluor qui est égale à -3,15 V/F<sub>2</sub>. Pour un rapport de concentration variant de 10 à 100, le potentiel redox du sel varie de -3,35 à -3,15 V/F<sub>2</sub> selon la relation (14). Au fur et à mesure du fonctionnement du réacteur, bien que la fission se produise avec la même probabilité sur UF<sub>4</sub> et UF<sub>3</sub>, d'un point de vue chimique, c'est UF<sub>3</sub> qui est globalement consommé. En effet, on peut décrire la fission de l'uranium selon le mécanisme suivant [4,5]:

Fission de l'uranium (IV) en deux produits de fission et du fluor gazeux pour compenser la perte de charge :



Oxydation de l'uranium (III) par le fluor



Fission de l'uranium (III) en deux produits de fission



Ce mécanisme met en évidence la consommation d'UF<sub>3</sub> au cours du temps qui se traduit par une augmentation du potentiel redox du sel combustible. Des simulations numériques [5] indiquent que le taux de disparition de l'uranium est de 16,2 moles par jour. Le potentiel augmente avec le fonctionnement du réacteur. Le décalage du potentiel est de 4,3 mV par jour calculé à l'aide de la relation (14).

Des études réalisées par le laboratoire d'Oak Ridge ont montré l'influence du rapport UF<sub>4</sub>/UF<sub>3</sub> sur la corrosion des matériaux de structure. Pour un rapport inférieur ou égal à 10, peu de corrosion a été observée. Au contraire dès que le rapport atteint 100, une forte altération des matériaux a été constatée [6].

Pour des rapports de concentration inférieurs à 10, et donc pour de fortes concentrations en  $UF_3$ , il a été observé la dismutation de  $UF_3$  en U et  $UF_4$  [7]. Le domaine de potentiel du sel fondu est donc fixé entre ces deux limites correspondant à un rapport de concentration variant de 10 à 100, soit -3,35 à -3,15 V/ $F_2$ . La Figure II.2 montre la variation du potentiel de sel combustible en fonction du rapport  $U(IV)/U(III)$  et du temps. Pour un rapport de 10 au démarrage du réacteur (-3,34 V) le rapport augmente à 100 (-3,15 V) en 167 jours.

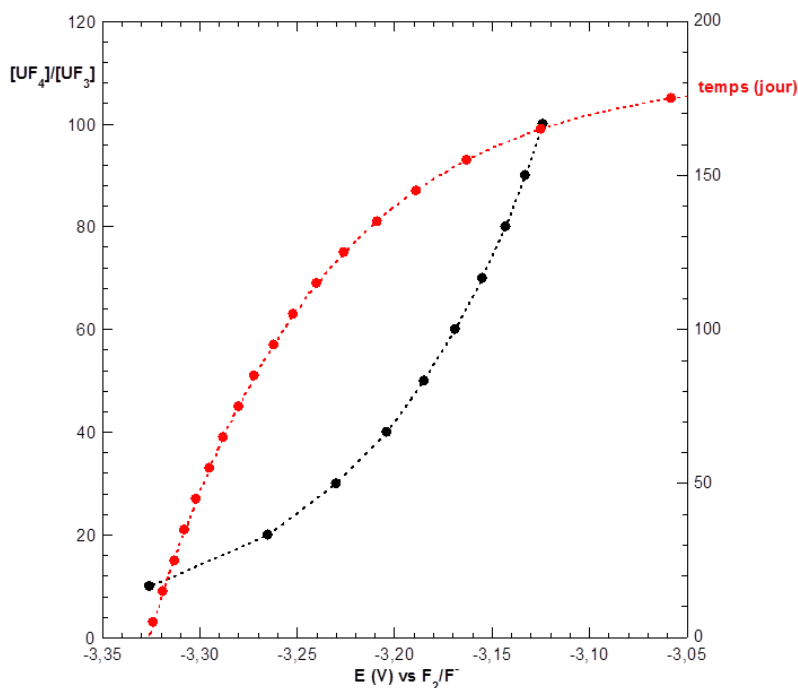


Figure II.2 : Variation du potentiel du sel combustible en fonction du rapport  $U(III)/U(IV)$  à 750°C.

Lorsque la valeur du potentiel du sel fondu atteint -3,15 V/ $F_2$ , il est nécessaire d'ajouter un élément réducteur au milieu. Dans le sel combustible choisi pour le concept MSFR, il est pertinent de compenser l'augmentation du potentiel en introduisant de l'uranium métal. En effet, dans ce cas, la réaction suivante se produit :



En contrôlant la quantité d'uranium métal introduite, on contrôle la teneur en  $UF_3$  dans le sel fondu.

Pour conclure, l'étendue du domaine de potentiel correspondant au sel combustible  $LiF-ThF_4-(UF_4-UF_3)$ , est comprise entre -3,35 à -3,15 V/ $F_2$ .

#### Le rôle du bullage gazeux dans le cœur du réacteur :

Le bullage de gaz dans le réacteur ne modifie pas le potentiel redox du sel fondu ni les propriétés de solvation, l'hélium étant un gaz rare non réactif. Son rôle, ici, est de réaliser par un procédé de flottation, l'extraction des éléments produits à l'état métallique par la réaction de fission. Il permet également l'extraction des gaz de fission, ces gaz étant peu solubles dans le sel fondu, de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-7}$  mol. $cm^{-3}$  [8]. Les éléments susceptibles d'être extraits à cette étape sont donc les éléments qui, dans les conditions de potentiel et de solvation du sel combustible, sont à l'état métallique et à l'état gazeux.

### A.2.2 Potentiel redox pendant l'étape de fluoration

L'étape de fluoration est la première étape du traitement du sel combustible par batch. Environ 40 litres de sel combustible usé ont été retirés du réacteur afin d'être traités. Par la première étape de fluoration, on injecte dans le sel du fluor gazeux afin d'oxyder tous les éléments à leur degré d'oxydation maximal pouvant être atteint dans le sel fondu. Cela permet à certains éléments de changer d'état et de passer d'un état soluble à un état gazeux. Si on considère que la pression partielle en fluor dans le procédé de fluoration est comprise entre 0,1 et 1 atm, le potentiel dans le sel fondu sera fixé par le système redox  $F_2/F^-$  et donc variera de -0,1 à 0 V/ $F_2$ .

A la fin de cette étape, un bullage d'hydrogène permet de diminuer le potentiel redox du milieu fondu et de le ramener à un potentiel moins oxydant.

### A.2.3 Potentiel redox pendant les étapes d'extraction

Au cours de ces étapes, le potentiel du sel fondu n'est pas modifié. En effet, le sel fondu est mis au contact d'un métal liquide, le bismuth, qui contient du lithium, un élément fortement réducteur. Le contact entre les cations métalliques solubilisés dans le sel fondu et le lithium va entraîner leur réduction potentielle et leur solubilisation dans la phase métallique liquide. La quantité de lithium pouvant être introduite dans le bismuth liquide est fixée par le diagramme de phase Bi-Li (Figure II.3) [9-14].

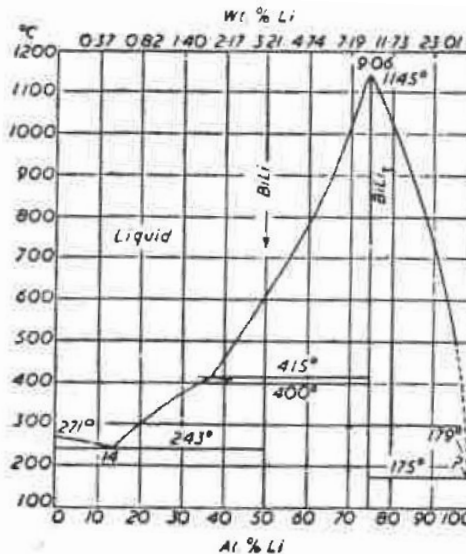


Figure II.3 : Diagramme de phase du système binaire Bi-Li.

Pour une température maximale de 600°C, la solubilité du lithium est de 0,5 exprimée en fraction molaire. Le domaine de potentiel pouvant être atteint est calculé selon une relation issue de (3) à partir des données thermodynamiques des corps purs et en considérant le coefficient d'activité du lithium dans le bismuth déterminé par Lebedev [3]. Le coefficient d'activité de LiF n'étant pas connu, nous considérons ici que  $a(LiF) = x(LiF) = 0,77$ .

La relation utilisée est la suivante :

$$E_{ML} = E_{LiF/Li}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{x(LiF)}{x(Li)_{Bi} \gamma(Li)_{Bi}} \quad (19)$$

Dans cette relation,  $x(\text{LiF}) = 0,77$  ;  $\log \gamma(\text{Li})\text{Bi} = -4,08$  ;  $E_{\text{LiF/Li}}^0 = -5,52 \text{ V/F}_2$

Pour  $x(\text{Li})_{\text{Bi}}$  variant de 0,1 à 50 mol %, on obtient un domaine de potentiel compris entre -4,8 et -4,3 V/F<sub>2</sub>. La sélectivité de l'extraction est réglée par la teneur en Li dans la nappe de Bi liquide. On pourra alors séparer les éléments selon leur pouvoir réducteur.

La Figure II.1 présente un diagramme résumant les domaines de potentiel redox caractéristiques du cœur du réacteur et des étapes de fluoration et d'extraction réductrice. En comparant les domaines de potentiel du sel fondu à chaque étape et le diagramme de stabilité des formes *Ox* et *Red* d'un élément *M*, on pourra prévoir la forme majoritaire de *M* à toutes les étapes du procédé et donc de l'installation et en déduire si cet élément est extrait ou non à chacune des étapes. En effet, connaissant la forme chimique de l'élément, on peut estimer son état physique et donc l'étape par laquelle l'élément est extrait du sel combustible (Tableau II.1).

Cette approche permet de donner une bonne estimation du parcours de chaque élément dans l'installation. Le Tableau 1.1 présenté dans l'annexe des résultats complémentaires rassemble les potentiels standards de tous les systèmes *Ox/Red* de chaque élément *M* calculé par rapport au système redox du fluor et la dernière colonne liste l'étape ou les étapes par lesquelles l'élément *M* peut être extrait du sel fondu.

Forme stable	Etat physique	Etape d'extraction possible
Dans le cœur à 800°C	Solide	HE
	Soluble	vers procédé de traitement
	Gazeux	HE
Dans le procédé de traitement à 600°C	Soluble	ER
	Gazeux	FLUO

Tableau II.1 : Tableau présentant les étapes d'extraction privilégiées selon l'état physique de l'élément dans le cœur et le schéma de traitement (HE : bullage hélium, ER : extraction réductrice, FLUO : fluoration).

## B. Solvatation des éléments par le sel combustible

Dans le paragraphe précédent, nous avons estimé l'état de chaque élément *M* dans le sel fondu du réacteur et dans les différentes étapes du traitement en considérant seulement les potentiels standards et les effets de solvatation par le métal liquide. L'influence de la solvatation est représentée schématiquement sur la Figure II.4. On remarque que la solvatation par le sel fondu renforce la stabilité de l'élément dans le sel. Par conséquent, pour un oxydant, son potentiel de réduction est diminué et pour un réducteur il est augmenté. Dans le cas de la solubilisation d'un métal dans un métal liquide, le potentiel de réduction est supérieur à celui de l'obtention du même métal à l'état pur, non solubilisé.

La solvatation d'un élément dans un sel fluorure fondu est liée à deux notions : l'affinité d'un élément vis-à-vis des fluorures, cette affinité étant quantifiée par le coefficient d'activité et l'activité des ions fluorure dans un milieu donné.

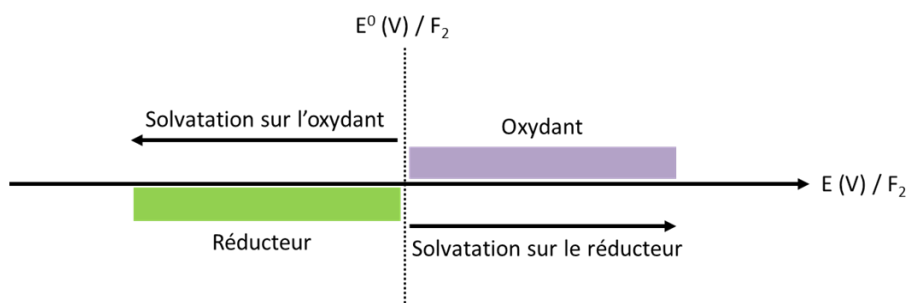


Figure II.4 : Influence de la solvation sur le potentiel d'un système redox Ox/Red.

### B.1 Influence de la solvation sur le potentiel : notion de fluoroacidité

La notion de fluoroacidité en milieu sel fondu repose sur le phénomène d'autodissociation du solvant [15,16]. La notion de solvoacidité a été introduite et définie par Franklin-Gutmann. La solvoacidité met en avant la capacité d'une espèce à accepter (solvoacide) ou donner (solvobase) un anion au solvant, cette notion étant associée à une constante d'autodissociation du solvant  $K$  :



$$K = \frac{a(MX_y)}{a(M_{(y-i)}^{+i}) * a(X^-)^i} \quad (21)$$

La notion de solvoacidité dans les mélanges à base fluorure est définie par la fluoroacidité :

$$pF = -\log a(F^-) \quad (22)$$

La notion d'acide fort ou faible est définie par le taux de dissociation de l'espèce dans le milieu salin fondu. La notion de base forte ou faible est identique.

L'activité des fluorures dans un sel fondu dépend de la concentration en ions fluorure libres. Généralement, on considère que les halogénures alcalins sont totalement dissociés dans un sel fondu. Cela signifie qu'un sel fondu composé de LiF, NaF ou KF ne sera constitué que d'un seul anion  $F^-$  et que tous les ions fluorure seront sous cette forme. On peut alors considérer que l'activité des fluorures dans un tel milieu est proche de 1 comme c'est le cas dans les sels de chlorures alcalins [16].

Dans un sel fondu composé d'un binaire de type  $M_1F-M_2F_x$  dans lequel  $M_1$  est un alcalin, il y aura plusieurs formes anioniques et les fluorures seront partagés entre une forme "libre"  $F^-$  et une (ou plusieurs) forme complexée  $M_2F_{(x+y)}^{y-}$ . Dans ce cas, l'activité des ions fluorure n'est plus égale à 1 mais comprise entre 0 et 1. Plus le cation  $M_2$  aura d'affinité pour les ions fluorure, plus l'activité des ions fluorure qui est proportionnelle à la teneur en fluorures libres sera petite.

Néanmoins, la réactivité d'un élément dans un tel milieu ne dépend pas uniquement de l'activité des fluorures mais aussi des cations qui l'entourent.

Pour évaluer l'acidité des fluorures fondus, plusieurs études ont été réalisées. Une étude utilise la stabilité de cations métalliques dans un milieu fluorure en mesurant les espèces gazeuses formées. La comparaison des constantes de vitesse du dégagement gazeux a permis de classer les différents milieux et d'établir une échelle de fluoroacidité relative [17]. Une autre étude a classé les sels en

mesurant le coefficient de diffusion de  $\text{HfF}_4$  dans différents sels fondus et montré que le coefficient de diffusion diminue avec la fluoroacidité [18,19]. En effet, le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la viscosité du solvant selon la relation de Stokes-Einstein suivante :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (23)$$

Dans laquelle  $D$  est le coefficient de diffusion,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\eta$  la viscosité cinématique et  $r$  le rayon ionique de l'espèce diffusante.

Des études ont montré que la viscosité d'un mélange de sel fondu augmente avec la fluoroacidité [20,21]. La mesure du coefficient de diffusion peut alors être un indicateur de l'acidité d'un milieu. Cependant, cela suppose que le cation métallique introduit comme indicateur soit solvaté ou complexé de manière identique dans les différents milieux de comparaison car le coefficient de diffusion dépend également du rayon ionique de l'espèce diffusante. Cela suppose également que le cation métallique indicateur n'a pas de réactivité vis-à-vis des cations constitutifs du milieu.

Dans le cadre de notre étude, la mesure de l'acidité d'un sel fluorure fondu a été réalisée en comparant le comportement d'un système électrochimique donné dans plusieurs sels fluorures selon un protocole qui avait été établi par Jaskierowicz [22,23] afin de confirmer les résultats obtenus, les valider et les utiliser pour le cas du sel  $\text{LiF-ThF}_4$ . L'approche retenue consiste à mesurer la différence de potentiel d'équilibre du système redox  $\text{Ni(II)/Ni}$  entre deux milieux fluorures différents dont l'un a une activité en fluorures libres proche de 1 ( $\text{LiF-NaF-KF}$  46,5-11,5-42 mol% ou  $\text{FLiNaK}$ ). En effet, ce sel ne contient qu'une seule espèce ionique  $\text{F}^-$ . Le nickel a été choisi comme système redox de mesure car il s'agit d'un système réversible en milieu fluorure [24] et que cette propriété est essentielle à une mesure de potentiel d'équilibre. Par ailleurs, nous avons montré (voir annexe des résultats complémentaires) que  $\text{Ni(II)}$  présente peu d'affinité pour les ions fluorure. On peut donc supposer qu'il aura peu d'influence sur l'acidité du solvant et donc qu'il aura un rôle indicateur de la fluoroacidité du solvant.

La Figure II.5 présente le principe de la mesure. Le sel  $\text{NiF}_2$  est solubilisé dans deux compartiments contenant deux sels fluorures différents. Un fil de nickel introduit dans chaque compartiment permet la mesure du potentiel d'équilibre  $\text{Ni(II)/Ni}$ . Les deux compartiments sont immergés dans un sel fondu neutre, celui-ci n'ayant aucun impact sur la mesure.

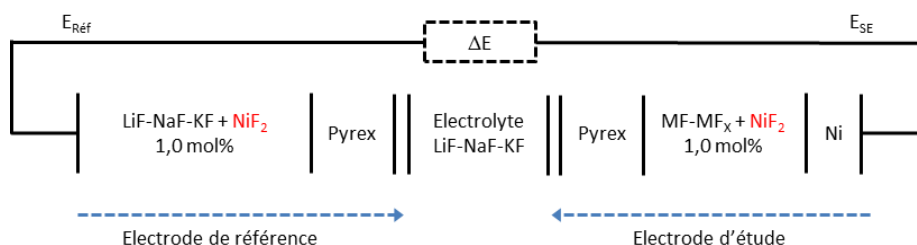


Figure II.5 : Schéma de principe de la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de référence ( $\text{LiF-NaF-KF}$ ) et l'électrode du sel à l'étude ( $\text{MF-MF}_x$ ) à  $T_{\text{Exp}}$ .

Le système indicateur électrochimique est le couple  $\text{NiF}_2/\text{Ni}$ , défini par la réaction électrochimique suivante :





L'expression du potentiel de chaque électrode est donnée par les relations :

$$E_{R\acute{e}f} = E_{(NiF_2/Ni)}^0 + \frac{2,3RT}{2F} * \log \frac{a(NiF_2)_{R\acute{e}f}}{a(Ni) a(F^-)_{R\acute{e}f}^2} \quad (25)$$

$$E_{SE} = E_{(NiF_2/Ni)}^0 + \frac{2,3RT}{2F} * \log \frac{a(NiF_2)_{SE}}{a(Ni) a(F^-)_{SE}^2} \quad (26)$$

La différence de potentiel entre les deux compartiments est exprimée en combinant les équations (25) et (26) :

$$\Delta E = E_{SE} - E_{R\acute{e}f} = \frac{2,3RT}{2F} * \log \frac{a(NiF_2)_{SE} * a(F^-)_{R\acute{e}f}^2}{a(NiF_2)_{R\acute{e}f} * a(F^-)_{SE}^2} \quad (27)$$

L'activité des ions fluorure dans le compartiment de référence  $a(F^-)_{R\acute{e}f}^2$  est fixée égale à 1, puisque le sel LiF-NaF-KF est considéré comme totalement dissocié. On exprime l'activité du nickel  $a(NiF_2)$  en fonction de sa fraction molaire  $x(NiF_2)$  et de son coefficient d'activité  $\gamma(NiF_2)$ :

$$\Delta E = E_{SE} - E_{R\acute{e}f} = \frac{2,3RT}{2F} * \log \frac{x(NiF_2)_{SE} * \gamma(NiF_2)_{SE}}{x(NiF_2)_{R\acute{e}f} * \gamma(NiF_2)_{R\acute{e}f} * a(F^-)_{SE}^2} \quad (28)$$

Dans cette relation, la température (T), les fractions molaires dans les compartiments référence et étude ( $x(NiF_2)_{R\acute{e}f}$ ,  $x(NiF_2)_{SE}$ ) sont des variables expérimentales définies par l'expérimentateur, alors que les coefficients d'activité ( $\gamma(NiF_2)_{SE}$ ,  $\gamma(NiF_2)_{R\acute{e}f}$ ) ainsi que l'activité des ions fluorure ( $a(F^-)_{SE}^2$ ) sont des paramètres intrinsèques liés à la nature des sels fondus.

Le terme de fonction d'acidité a été introduit par Jaskierowicz [20] et s'exprime selon la relation suivante :

$$\varphi = \log \frac{\gamma(NiF_2)_{SE}}{\gamma(NiF_2)_{R\acute{e}f} * a(F^-)_{SE}^2} = \frac{2F}{2,3RT} \Delta E - \log \frac{x(NiF_2)_{SE}}{x(NiF_2)_{R\acute{e}f}} \quad (29)$$

La valeur de la fonction d'acidité est calculée en mesurant la différence de potentiels entre les deux compartiments. Cette fonction permet ensuite de classer les différents sels selon une échelle de fluoroacidité relative.

Dans cette étude, les compartiments utilisés sont en Pyrex, ce qui peut amener une pollution du sel fondu par des ions oxydes et modifier la chimie du nickel. Afin de valider le dispositif, des mesures ont été réalisées en variant la concentration de  $NiF_2$  dans le compartiment de droite (contenant le sel d'étude) afin de vérifier le comportement Nernstien du système  $NiF_2/Ni$ . Deux sels aux comportements a priori différents ont été testés, un sel basique, le FLiNaK et un sel acide, l'eutectique KF-AlF<sub>3</sub>. D'après la relation (28), la variation théorique du potentiel  $\Delta E$  en fonction de  $\log x(NiF_2)_{SE}$  est une droite dont la pente est égale à  $\frac{2,3RT}{2F}$ .

La Figure II.6 présente la variation du potentiel d'équilibre  $NiF_2/Ni$  mesuré à l'aide du dispositif schématisé Figure II.5 en fonction de la fraction molaire de  $NiF_2$  dans le compartiment étude contenant le FLiNaK.

On observe une variation linéaire dont la pente correspond à la pente théorique à 600°C. Cependant, pour une fraction molaire supérieure à 0,015, les points de mesure s'écartent de la droite idéale. Le domaine de concentration de  $NiF_2$  pour lequel la réponse sera correcte est donc compris entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  en fraction molaire.

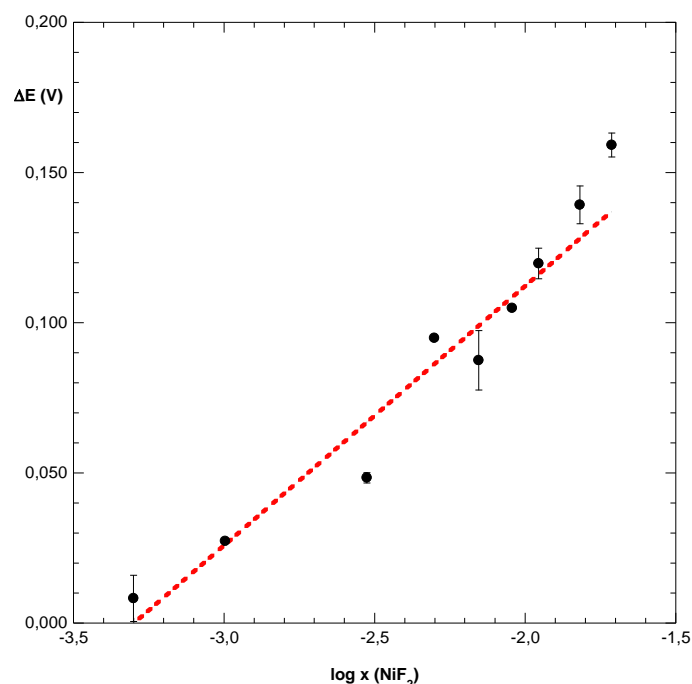


Figure II.6 : Différence de potentiel mesurée à 600°C entre le compartiment référence contenant LiF-NaF-KF et  $\text{NiF}_2$  ( $x=0,0005$ ) et le compartiment étude contenant LiF-NaF-KF et des teneurs variables de fluorure de nickel (de  $x=0,0005$  à  $x=0,019$ ).

La Figure II.7 présente les résultats obtenus dans le cas où le compartiment étude contient le sel  $\text{KF-AlF}_3$  (50-50 mol%) et des concentrations variables de  $\text{NiF}_2$ . Les barres d'erreur ici représentent l'écart des résultats obtenus pour plusieurs séries de mesures réalisées.

On observe dans ce cas également une variation linéaire qui est en accord avec la pente théorique de Nernst à 2 électrons. On observe que pour des teneurs en  $\text{NiF}_2$  supérieures à 2 mol% en fraction molaire, un plateau est atteint. Il est probable que la solubilité de  $\text{NiF}_2$  dans le sel  $\text{KF-AlF}_3$  soit atteinte. Par conséquent, les mesures dans les milieux acides doivent être réalisées avec des concentrations en  $\text{NiF}_2$  de l'ordre de 1 mol%.

Nous avons montré que les compartiments en Pyrex permettaient d'obtenir une réponse fiable de la mesure du potentiel du système  $\text{NiF}_2/\text{Ni}$ . Néanmoins, ces expériences sont réalisées pendant des temps très courts, ce qui explique que l'attaque du Pyrex par les fluorures est une réaction négligeable. Des essais seront réalisés prochainement dans des tubes de nitrure de bore afin de confirmer les résultats obtenus. Cette gaine est constituée d'un matériau généralement isolant mais le nitrure de bore s'imprègne dans les sels fluorures (le temps d'imprégnation dépendant de la nature du sel fondu et augmentant avec l'acidité du sel [25]), ce qui permet d'avoir une conductivité suffisante pour faire des mesures de potentiel.

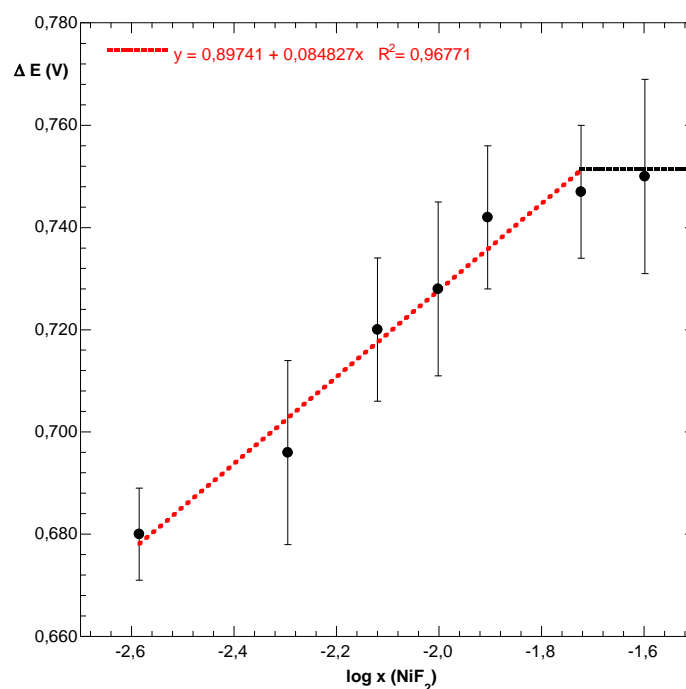


Figure II.7 : Différence de potentiel mesurée à 600°C entre le compartiment référence contenant LiF-NaF-KF et NiF<sub>2</sub> ( $x=0,0005$ ) et le compartiment étude contenant KF-AlF<sub>3</sub> et des teneurs variables de NiF<sub>2</sub> (de  $x=0,003$  à  $x=0,019$ ).

L'utilisation d'un compartiment séparé en Pyrex pour les mesures potentiométriques peut apporter un potentiel de membrane qui surévalue la valeur de potentiel mesuré. Généralement, ce potentiel est faible (2 mV pour un compartiment Pyrex en milieu chlorure) [25]. Lorsque les deux compartiments contiennent le même sel fondu, nous avons montré que les potentiels de membrane s'annulent : deux électrodes contenant le même sel fondu et la même concentration en NiF<sub>2</sub> ont une différence de potentiel strictement égale à 0. Par contre, si le potentiel de membrane dépend du sel fondu, il conviendra de corriger les valeurs de potentiel de cette valeur. Cette étude est actuellement toujours en cours.

Plusieurs milieux sels fondus ont été testés à l'aide du dispositif présenté Figure II.5. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau II.2. On observe une différence de potentiel (après correction de la fraction molaire en NiF<sub>2</sub>) qui varie de 0,6 à 0,8 V selon le sel fondu par rapport au potentiel du même système redox mesuré dans le sel FLiNaK.

Cette différence dépend des valeurs des coefficients d'activité de NiF<sub>2</sub> dans les deux phases et de l'activité des fluorures dans le sel introduit dans le compartiment étude, relation (29). Cette différence de potentiel permet donc de quantifier les effets de solvation d'un sel fluorure fondu.

Sel fondu	Composition (% mol)	Fraction molaire de $\text{NiF}_2$	$\Delta E^*$ (V)	Fonction d'acidité ( $\phi$ )
$\text{LiF-ThF}_4$	0,70 - 0,30	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,68	7,9
$\text{KF-AlF}_3$	0,50 - 0,50	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,71	8,1
$\text{LiF-ZrF}_4$	0,45 - 0,55	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,82	9,5
$\text{LiF-ZrF}_4$	0,70 - 0,30	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,73	8,5

\* corrigé de la fraction molaire

Tableau II.2 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus dans plusieurs sels à base de fluorures fondus.

Cette étude a mis en évidence l'importance des effets de solvatation sur la valeur du potentiel d'équilibre d'un système redox. Par ailleurs, la différence de potentiel observée expérimentalement est suffisamment importante pour modifier la réactivité prévisionnelle calculée en considérant seulement les données thermodynamiques des corps purs des éléments dans le réacteur et dans les étapes de traitement.

Pour évaluer l'évolution du potentiel d'un système redox dans un sel fluorure fondu, il est nécessaire de connaître l'activité des ions fluorure dans le sel et les coefficients d'activité des éléments d'intérêt dans ce sel. Nous avons cherché à développer une méthode pour atteindre ces grandeurs dans le sel fondu  $\text{LiF-ThF}_4$ . Les principaux résultats que nous avons obtenus sont présentés dans les parties suivantes, d'autres études sont détaillées dans l'annexe des résultats complémentaires de ce manuscrit.

## B.2 Détermination du coefficients d'activité de $\text{ThF}_4$ en milieux fluorures

### B.2.1 Principe général

En milieu chlorure, par exemple dans l'eutectique  $\text{LiCl-KCl}$ , la détermination des coefficients d'activité est réalisée en mesurant l'écart de potentiel entre sa valeur théorique et sa valeur expérimentale. En effet, en milieu chlorure, on accède électrochimiquement au potentiel de formation du chlore. Etant donné que l'activité des ions chlorures dans le sel  $\text{LiCl-KCl}$  est considérée égale à 1, la mesure expérimentale du potentiel d'équilibre d'un système redox est donnée par rapport au potentiel de référence ( $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ). En parallèle, on calcule le potentiel théorique à partir des données thermodynamiques des corps purs et la différence entre potentiels théorique et expérimental permet la détermination du coefficient d'activité de l'élément étudié, comme schématisé Figure II.8. L'expression analytique donnant le potentiel d'équilibre expérimental est la suivante :

$$E_{M_{Exp}} = E_M^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \gamma(M)_{SF} + \frac{2,3RT}{nF} \log x(M)_{SF} \quad (30)$$

Dans laquelle  $E_M^0$  est le potentiel standard thermodynamique du système Ox/Red de l'élément M,  $\gamma(M)_{SF}$  et  $x(M)_{SF}$  sont respectivement le coefficient d'activité et la fraction molaire de l'élément oxydé (M) dans le sel fondu SF. On suppose ici le cas d'un système soluble/solide dans lequel la forme réduite est un métal dont l'activité est égale à 1.

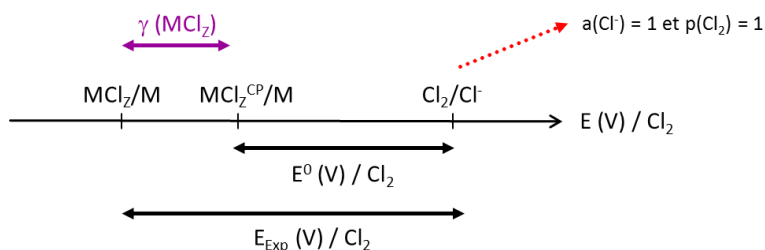


Figure II.8 : Schéma de principe de la détermination des coefficients d'activité dans LiCl-KCl. CP : corps pur.

En milieu fluorure, cette approche n'est pas possible car le potentiel de formation du fluor n'est actuellement accessible sur aucune électrode connue. D'autre part, dans le sel LiF-ThF<sub>4</sub>, même si on pouvait accéder au potentiel de formation du fluor, on ne pourrait pas en déduire directement le coefficient d'activité d'un élément M car une autre donnée est manquante, l'activité des ions fluorure qui n'est pas égale à 1, due à la présence du thorium.

Nous avons donc cherché à établir un protocole pour déterminer les coefficients d'activité dans le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub>, protocole que nous avons utilisé sur plusieurs éléments, Th, Nd, La, Ni (seuls les résultats du thorium sont présentés ici, ceux obtenus pour les autres éléments sont détaillés dans l'annexe de résultats complémentaires du manuscrit).

### B.2.2 Etude expérimentale du comportement de ThF<sub>4</sub> en présence de fluorures dans LiCl-KCl à 600°C

La méthode proposée ici est une méthode indirecte qui consiste à déterminer les constantes de complexation  $\beta_i$  de l'élément M par les ions fluorure. On déduit ensuite de la série de constantes ainsi calculées le coefficient de complexation de l'élément M duquel on déduira le coefficient d'activité de M quel que soit le milieu fluorure. Cette technique a déjà été utilisée par Séon, Ferry et Mottot [26-28] notamment dans le cas de la complexation du fer dans la cryolithe fondue.

La détermination des constantes de complexation de l'élément par les ions fluorure est réalisée par des mesures du potentiel d'équilibre Th(IV)/Th en présence de quantités contrôlées d'ions fluorure. Les différences de potentiel mesurées sont directement liées aux valeurs de constantes de complexation. Cette étude se réalise dans un sel fondu dépourvu d'ions fluorure et notre choix s'est porté sur le sel LiCl-KCl (59-41 mol%). Les expériences ont été réalisées à deux températures, 480 et 600°C pour évaluer l'influence de la température. Seuls les résultats obtenus à 600°C seront détaillés dans le manuscrit, les résultats obtenus à 480°C ont fait l'objet d'une publication [29] et seront seulement rappelés dans le manuscrit.

#### a. Domaine d'électroactivité de LiCl-KCl

Les études expérimentales en milieu chlorure fondu sont réalisées selon le dispositif expérimental décrit dans l'annexe technique. L'électrode de référence utilisée ici est une gaine de Pyrex contenant le sel LiCl-KCl-AgCl (0,75 mol/kg) et un fil d'argent. Le système redox de référence est le système AgCl/Ag.

La Figure II.9 présente le domaine d'électroactivité enregistré dans le sel fondu LiCl-KCl à 600°C. L'étendue en potentiel du domaine d'électroactivité est de  $3,62 \pm 0,01$  V sur une électrode de tungstène inerte pour une température de 600°C.

Le domaine d'électroactivité est limité côté cathodique par la réduction des ions  $\text{Li}^+$  en Li ( $\text{II}_\text{C}$ ), et côté anodique par l'oxydation des ions  $\text{Cl}^-$  en chlore gazeux  $\text{Cl}_2$  ( $\text{II}_\text{A}$ ).

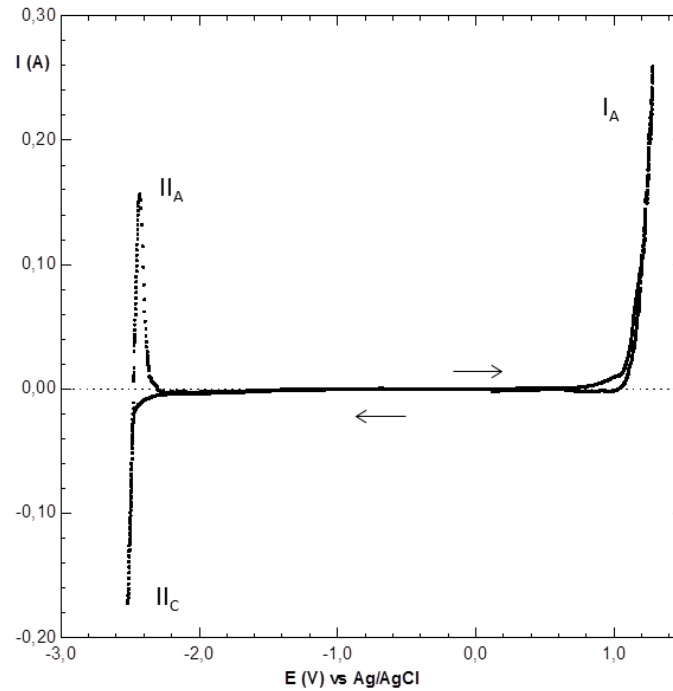
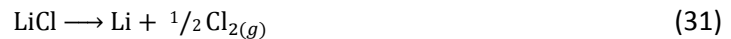


Figure II.9 : Voltammogramme obtenu dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C (-----) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,35 \text{ cm}^2$ ).

La valeur du domaine d'électroactivité thermodynamique a été calculée à partir de la variation d'enthalpie libre  $\Delta G^*$  de la réaction suivante :



$$\Delta E_{\text{calc}} = -\frac{\Delta G^*}{F} - \frac{2,3RT}{F} * \log a(\text{LiCl}) \quad (32)$$

Les valeurs de l'enthalpie libre sont connues en fonction de la température [28,30] ainsi que la variation de l'activité de LiCl [31] qui est donnée par la relation:

$$\log a(\text{LiCl}) = -\frac{315}{T \text{ (K)}} \quad (33)$$

Ainsi la valeur du potentiel de décomposition de LiCl peut s'exprimer en fonction de la température selon la relation :

$$\Delta E_{\text{calc}} = 4,290 - 8,5 * 10^{-4} * T \text{ (K)} \quad (34)$$

La valeur du domaine d'électroactivité calculé à l'aide de la relation (32) est de 3,55 V à 600°C. La différence entre les valeurs calculées et expérimentales est attribuée à un phénomène de surtension observé sur électrode de tungstène et précédemment décrit par Séon [26] et Bermejo [32]. La valeur de la surtension est de  $0,072 \pm 0,005 \text{ V}$  à 600°C. La mesure du potentiel d'oxydation des ions chlorures a également été réalisée sur une électrode de carbone vitreux (Figure II.10).

La différence de potentiel entre l'oxydation des ions chlorures en chlore sur électrode de tungstène et de carbone vitreux est d'environ 0,075 V ce qui confirme que la surtension est caractéristique de l'électrode de tungstène.

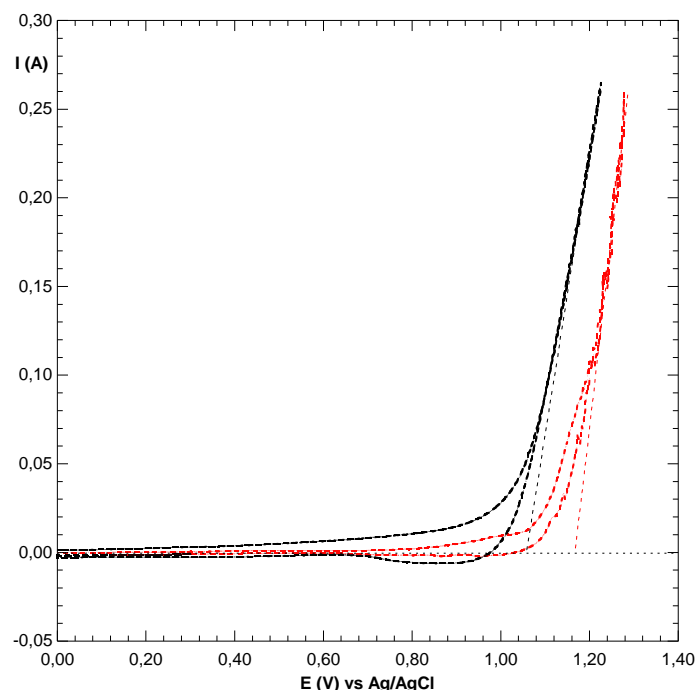


Figure II.10 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,35 \text{ cm}^2$ ) (---) et sur une électrode de carbone ( $S=0,94 \text{ cm}^2$ ) (----) à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Dans la suite de l'étude de spéciation et notamment pour réaliser des mesures précises du potentiel du système Th(IV)/Th, une attention particulière sera donnée à la valeur du mur d'oxydation des ions chlorures. C'est pourquoi une électrode de tungstène sera dédiée à la seule mesure du potentiel d'oxydation des ions chlorures afin de s'affranchir d'une évolution éventuelle du potentiel de l'électrode de référence au cours du temps, l'expérience de spéciation étant réalisée sur plusieurs jours. Les mesures potentiométriques seront donc données par rapport au système du chlore.

### **b. Etude électrochimique du thorium dans LiCl-KCl**

Le thorium est introduit dans LiCl-KCl sous la forme  $\text{ThF}_4$ . Plusieurs composés du thorium sont susceptibles d'être stables à différents degrés d'oxydation dans le chlorure fondu (0, II et IV) [33-37]. Le calcul des potentiels des différents couples redox a été réalisé selon la méthode décrite paragraphe A.1 (et transposée au milieu chlorure) en utilisant la base de données HSC. Nous en avons déduit le diagramme de stabilité présenté Figure II.11. Par ailleurs, le calcul thermodynamique montre que la forme fluorure du thorium est plus stable que sa forme chlorure.

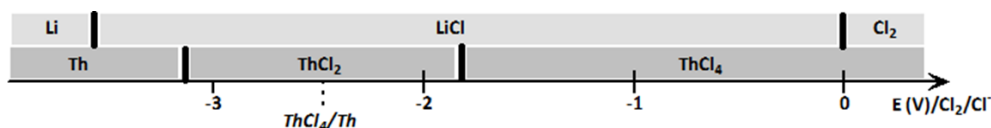


Figure II.11 : Domaines de stabilité des différents composés du thorium en milieu LiCl-KCl à 600°C par rapport au couple de référence  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ .

Après ajout de  $\text{ThF}_4$  ( $0,109 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) dans le sel  $\text{LiCl-KCl}$  à  $600^\circ\text{C}$ , les voltammogrammes cycliques ne présentent qu'un seul système électrochimique caractéristique d'un système soluble/solide (Figure II.12). Ce système électrochimique est attribué au système redox  $\text{ThF}_4/\text{Th}$ . Lors du balayage *aller* de potentiel, le pic de réduction  $I_C$  à  $-2,77 \pm 0,01 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  correspond à la réduction du thorium (IV) en thorium métal. Au balayage *retour*, le pic d'oxydation  $I_A$  est caractéristique de l'oxydation de la couche de thorium solide qui a été formée au cours du balayage *aller* sur l'électrode inerte de tungstène.

Afin de mesurer avec une plus grande précision le potentiel d'équilibre  $\text{Th(IV)/Th}$ , nous avons utilisé une méthode potentiométrique qui consiste à déposer par électrolyse une couche mince de thorium métal sur une électrode inerte de tungstène puis à mesurer la variation du potentiel d'équilibre ou OCP (Open Circuit Potential) de l'électrode W/Th en fonction du temps. L'électrodépôt est réalisé à un potentiel de  $-2,90 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  pendant 5 à 15 s. Le potentiel d'équilibre est ensuite enregistré par rapport à l'électrode de référence. On observe un palier de stabilité d'environ 25 secondes, (Figure II.12) avant la réoxydation du thorium. Le potentiel est mesuré sur le palier. Après chaque mesure potentiométrique, le potentiel du système  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  est mesuré par rapport à l'électrode de référence sur l'électrode de tungstène dédiée à cette mesure, ce qui permet de donner la valeur du potentiel  $\text{Th(IV)/Th}$  par rapport au système du chlore. A  $600^\circ\text{C}$ , on obtient :

$$E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})} = -2,78 \text{ V vs } \text{Cl}_2/\text{Cl}^-$$

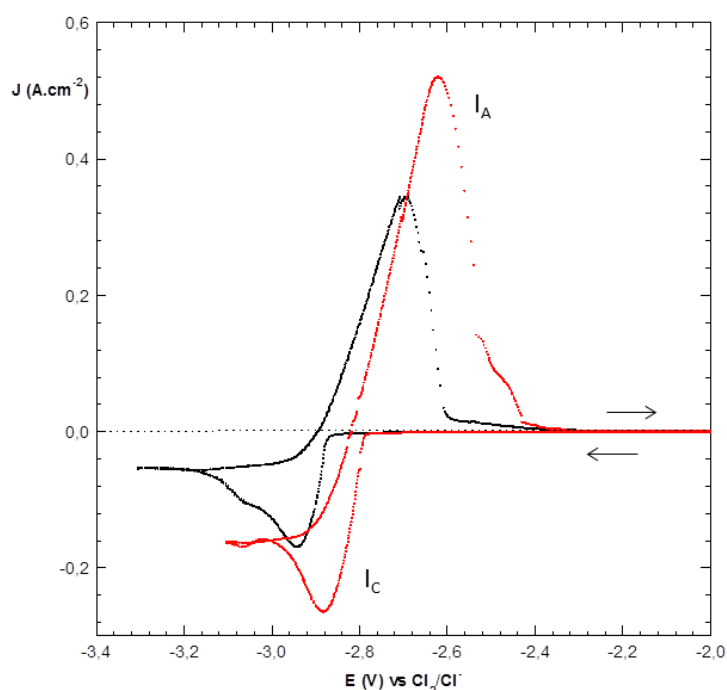


Figure II.12 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange  $\text{LiCl-KCl}$  (59-41 mol%) à  $480^\circ\text{C}$  (-----) et  $600^\circ\text{C}$  (-----) en présence de  $\text{ThF}_4$  ( $0,067 \text{ mol.kg}^{-1}$  et  $0,109 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) et à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV/s}$  sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,66 \text{ cm}^2$ ).

La mesure du potentiel expérimental du système redox  $\text{ThF}_4/\text{Th}$  par rapport au couple de référence  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  permet de déduire le coefficient d'activité du thorium dans  $\text{LiCl-KCl}$ . En effet, à  $600^\circ\text{C}$ , le potentiel standard thermodynamique du système redox  $\text{ThCl}_4/\text{Th}$  est de  $-2,407 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ .



A l'aide de la relation de Nernst, on détermine le coefficient d'activité:

$$E_{(ThF_4/Th)} = E_{(ThCl_4/Th)}^0 + \frac{2,3RT}{4F} * \log \frac{a(ThF_4)}{a(Th) a(Cl^-)^4} \quad (35)$$

$$E_{(ThF_4/Th)} = E_{(ThCl_4/Th)}^0 + \frac{2,3RT}{4F} * \log (x (ThF_4) * \gamma (ThF_4)) \quad (36)$$

Ainsi, la valeur du coefficient d'activité de  $ThF_4$  dans LiCl-KCl à 600°C est:

$$\log \gamma_{(ThF_4)} = -6,30 \pm 0,12$$

Et à 480°C sa valeur est de:

$$\log \gamma_{(ThF_4)} = -7,35 \pm 0,12$$

La Figure II.14 présente les valeurs de coefficients d'activité de  $ThCl_4$  et  $ThF_4$  mesurés dans LiCl-KCl en fonction de la température par plusieurs auteurs [36,38,39]. Dans LiCl-KCl, le coefficient d'activité de  $ThF_4$  est plus petit que celui de  $ThCl_4$  ce qui confirme l'étude thermodynamique qui mettait en évidence une plus grande stabilité du thorium vis-à-vis des ions fluorure que des ions chlorure (Figure II.11). Néanmoins, la solvation de  $ThF_4$  par les ions chlorure est notable. Il est probable que le thorium soit solubilisé sous la forme d'un complexe mixte  $Th(F,Cl)$ .

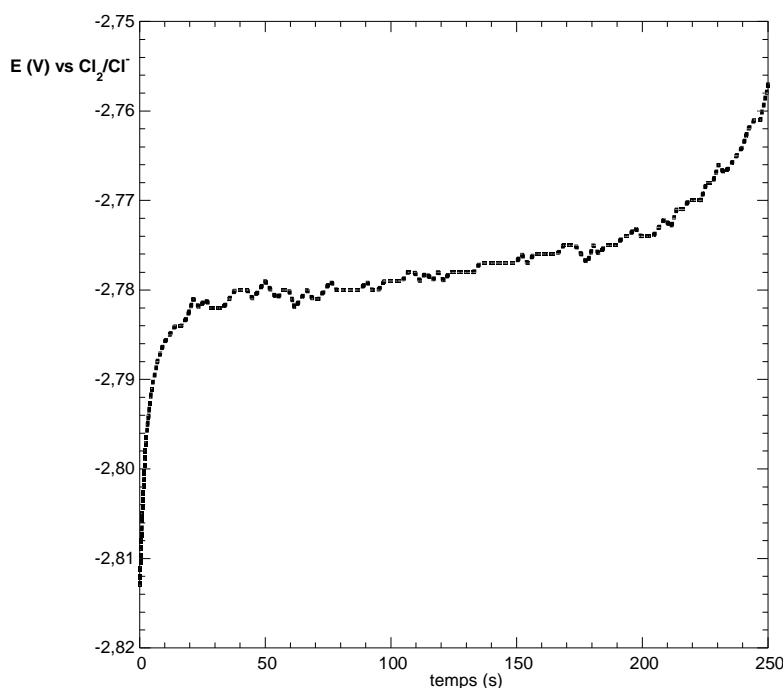


Figure II.13 : Potentiel à circuit ouvert mesuré dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de  $ThF_4$  (-----) ( $0,109 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) sur une électrode de travail de tungstène recouverte d'un dépôt de thorium obtenu par électrolyse à potentiel imposé ( $S=0,66 \text{ cm}^2$ ).

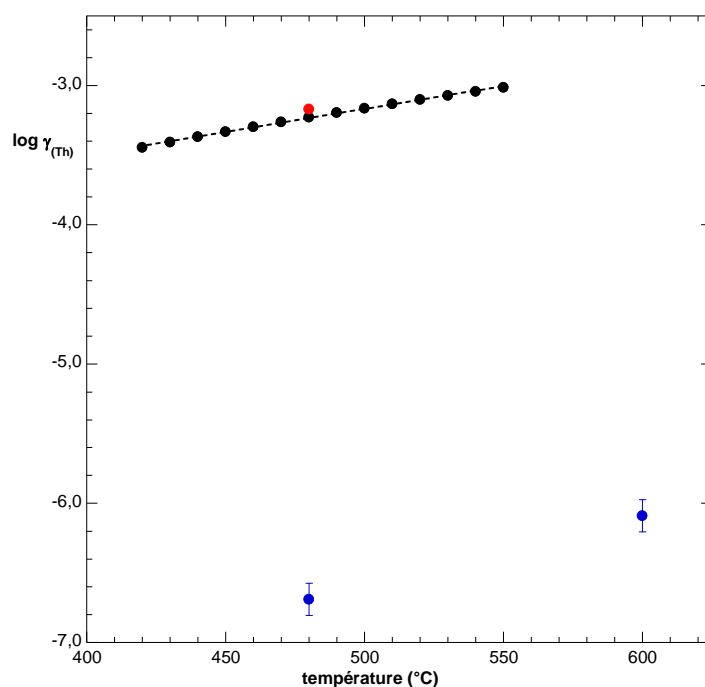


Figure II.14 : Coefficients d'activité de  $\text{ThF}_4$  obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C et 600°C (●) en fonction de la température. D'autres résultats de la littérature,  $\text{ThCl}_4$ : [36, ●] [38,39, ●].

### c. Spéciation du thorium (IV) par les ions fluorure

Après l'analyse du comportement du thorium seul dans LiCl-KCl à 480°C et 600°C, des quantités croissantes d'ions fluorure sous la forme de LiF sont introduites dans le sel fondu. Les mesures voltamétriques couplées aux mesures du potentiel d'équilibre du système redox Th(IV)/Th après chaque ajout de fluorure de lithium ont permis de réaliser une étude de spéciation qui repose sur l'évolution du potentiel d'équilibre Th(IV)/Th avec la concentration en ions fluorure. L'étude expérimentale est réalisée en faisant varier le rapport molaire F/Th de 2 à 63. Dans le sel fondu LiF- $\text{ThF}_4$  (76-24 mol%) le rapport étant de 3,2, nous estimons que les données obtenues sur la complexation du thorium par les ions fluorure dans LiCl-KCl seront transposables au sel fondu LiF- $\text{ThF}_4$  malgré la forte concentration en thorium dans le sel combustible.

La Figure II.15 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés après chaque ajout de LiF. On observe qu'une augmentation de la concentration en ions fluorure dans le sel fondu déplace le potentiel d'équilibre du système redox de  $\text{ThF}_4/\text{Th}$  vers les potentiels plus cathodiques. Ce déplacement montre que l'ajout d'ions fluorure stabilise Th(IV) dans le sel fondu. On observe également une légère diminution du courant de pic. Cette diminution peut être mise en corrélation avec l'apparition d'une espèce solide qui précipite lors de l'ajout des ions fluorure. Il semble peu probable qu'il s'agisse de la précipitation d'un fluorure de thorium. En effet, les fluorures étant en grand excès par rapport au thorium (un rapport d'environ 70 au dernier ajout), il n'y aurait plus de thorium en solution à la fin de l'expérience. On suppose que le solide qui est formé est un précipité d'oxyde de thorium, les oxydes pouvant être introduit soit via LiF (pureté 99%) soit par le simple fait d'ouvrir la cellule pour faire l'ajout.

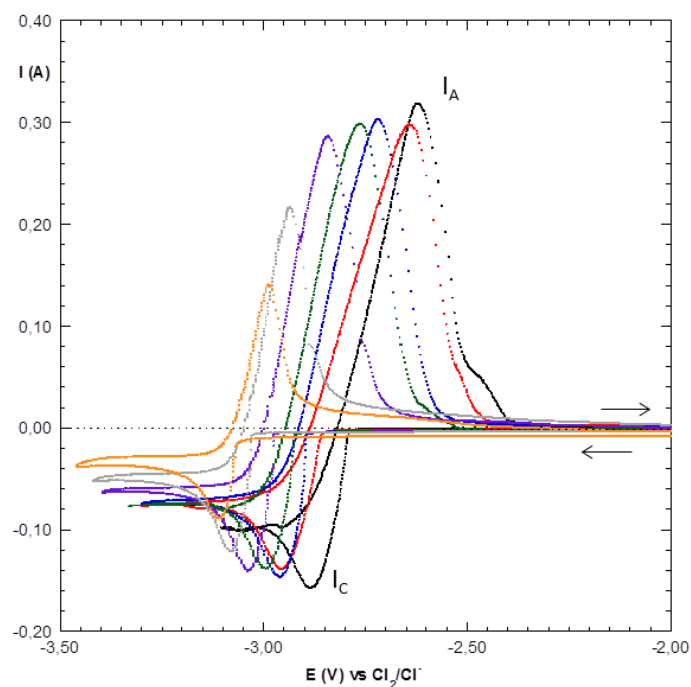


Figure II.15 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de  $\text{ThF}_4$  (-----) ( $0,109 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV/s}$  sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,66 \text{ cm}^2$ ). Après chaque addition de LiF:  $0,22 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,65 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $1,08 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $2,67 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $4,48 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $6,90 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----).

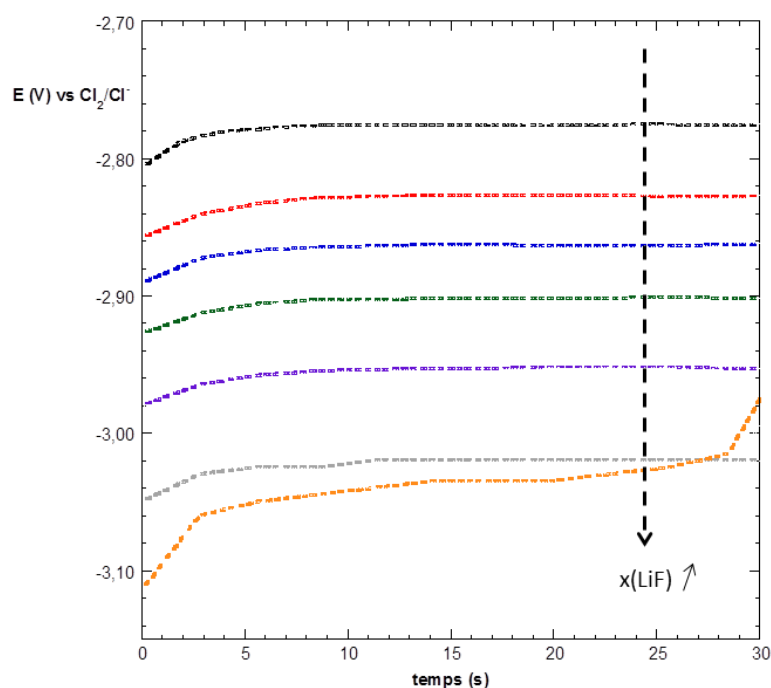


Figure II.16 : Enregistrement du potentiel à courant nul dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de  $\text{ThF}_4$  (-----) ( $0,109 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) sur une électrode de travail de tungstène avec un dépôt de thorium ( $S=0,66 \text{ cm}^2$ ). Après chaque addition de LiF:  $0,22 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,65 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $1,08 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $2,67 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $4,48 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $6,90 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----).

La diminution de l'intensité du pic de réduction aurait également pu être attribuée à la variation du coefficient de diffusion du thorium complexé car le rayon de la sphère de solvatation augmente avec l'ajout des fluorures. Par conséquent le coefficient de diffusion diminue probablement quand la complexation du thorium augmente. Cependant, la visualisation d'un composé solide au fond de la cellule conforte plutôt notre première hypothèse.

Comme précisé précédemment, la mesure du potentiel d'équilibre du système Th(IV)/Th est réalisée par potentiométrie selon la méthode décrite dans le paragraphe précédent, une couche mince de thorium étant déposée sur l'électrode de tungstène par coulométrie à potentiel imposé pendant 5 à 10 secondes, le potentiel imposé variant de -2,90 à -3,15 V vs Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>. La Figure II.16 présente les potentiogrammes enregistrés à courant nul sur l'électrode W/Th.

L'analyse du déplacement du potentiel du système Th(IV)/Th avec l'ajout des ions fluorure est réalisée en écrivant les équilibres de complexation en solution, les constantes associées, les lois d'action de masse et la relation du potentiel de Nernst [40]. Les équilibres de complexation forment préférentiellement des complexes de types fluorures de thorium avec le fluor connecté un fois. Les fluors connectés deux fois au thorium créant un fluor pontant représente un faible pourcentage et nous avons choisi de ne pas en tenir compte. Cette hypothèse est confirmée par les travaux de Maksoud [41] dans LiF-ZrF<sub>4</sub> (79-21 mol%) qui a montré par RMN que le pourcentage de fluor pontant représente entre 0,5 et 1,0% des types de fluor complexé avec le zirconium. Maksoud a également ajouté du LaF<sub>3</sub> au sel eutectique LiF-ZrF<sub>4</sub> et a observé un pourcentage de fluor pontant sur la complexation du lanthane compris entre 0,8 et 1,5 mol%. Par analogie avec le thorium les fluors pontants n'ont pas été considéré ici.

Maksoud a déterminé par RMN une coordinence moyenne de 7 à 8 autour du zirconium dans LiF-ZrF<sub>4</sub> avec ZrF<sub>4</sub> variant de 0 à 50 mol%. Dans notre étude, nous avons choisi de considérer une coordinence maximale de 8.

Equilibres de complexation :



Associés à leur constante d'équilibre :

$$\beta_i = \frac{[ThF_{(4+i)}^{i-}]}{[ThF_4][F^-]^i} \quad (38)$$

Le coefficient de complexation est défini selon la relation suivante :

$$\alpha_{(Th/F)} = \frac{[Th(IV)]_{Tot.}}{[ThF_4]} \quad (39)$$

Dans la relation (39),  $[Th(IV)]_{Tot.}$  est la concentration totale du thorium (sous toutes ses formes) et  $[ThF_4]$  est la concentration de thorium sous forme ThF<sub>4</sub> libre.

La relation de Nernst du système Th(IV)/Th s'écrit :

$$E_{(ThF_4/Th)} = E_{(ThF_4/Th)}^{0*} + \frac{2,3RT}{4F} * \log [ThF_4] \quad (40)$$

Dans cette expression  $E_{(ThF_4/Th)}^{0*}$  est le potentiel standard apparent du système  $ThF_4/Th$ , qui tient compte de la solvatation par les ions chlorures.

En combinant les relations (39) et (40), on obtient :

$$E_{(ThF_4/Th)} = E_{(ThF_4/Th)}^{0*} + \frac{2,3RT}{4F} * (\log [Th(IV)]_{Tot} - \log \alpha_{(Th/F)}) \quad (41)$$

Avant l'ajout des ions fluorure, le coefficient de complexation « initial »  $\alpha_{(Th/F)}$  est égal à 1 et  $E_i$  s'écrit :

$$E_i = E_{(ThF_4/Th)}^{0*} + \frac{2,3RT}{4F} * \log [Th(IV)]_{Tot} \quad (42)$$

Avec :  $[Th(IV)]_{Tot} = [ThF_4]$  (non complexé) à  $E_{(ThF_4/Th)} = E_i$

La loi de la conservation de la masse pour les ions fluorure s'écrit :

$$[F^-]_{Tot} = [F^-] + \frac{[Th(IV)]_{Tot}}{\alpha_{Th/F}} * \sum_{i=1}^i i \beta_i * [F^-]^i \quad (43)$$

Dans cette relation,  $[F^-]_{Tot}$  et  $[F^-]$  sont respectivement les concentrations en fluorures totales et libres.

La loi de la conservation de la masse pour le thorium (IV) s'écrit :

$$[Th(IV)]_{Tot} = [ThF_4] (1 + \sum_{i=1}^i \beta_i * [F^-]^i) \quad (44)$$

En combinant les relations (39) et (44), on écrit le coefficient de complexation en fonction de la concentration en fluorures libres.

$$\alpha_{(Th/F)} = 1 + \sum_{i=1}^i \beta_i * [F^-]^i \quad (45)$$

En combinant les relations (41) et (42), on obtient :

$$\log \alpha_{(Th/F)} = \frac{4F}{2,3RT} * (E_i - E_{(ThF_4/Th)}) \quad (46)$$

L'écart entre le potentiel initial  $E_i$  et les autres valeurs de potentiel  $E$  correspondent bien à la complexation de  $ThF_4$  par  $F^-$ .

La mesure du potentiel initial (mesuré avant l'addition d'ions fluorure) et la mesure du potentiel d'équilibre après chaque addition d'ions fluorure permettent de tracer la variation du coefficient de complexation en fonction de la concentration en ions fluorure. Sur les voltammogrammes présentés Figure II.15, on avait mis en évidence une diminution de l'intensité du pic de réduction de  $Th(IV)$  qui avait été attribué à la précipitation d'un composé insoluble du thorium entraînant une diminution de la concentration de thorium en solution. Ainsi, il est nécessaire de faire une correction de la valeur du potentiel initial après chaque ajout de  $LiF$ . Cette correction est faite sur la base de la mesure du courant de pic de réduction avant l'ajout de fluorure. En effet, le courant de pic peut être exprimé par :

$$I_p = K * [Th(IV)]_{Tot} \quad (47)$$

A partir de la mesure du courant de pic avant l'ajout de fluorure, on détermine une constante  $K$  égale à -2,76. La concentration de thorium (IV) en solution après les ajouts de fluorures est déterminée en mesurant le courant de pic après chaque ajout et en utilisant la relation (47) et la constante  $K$ . A partir de cet ensemble de mesures, la variation de  $\log \alpha_{(Th/F)}$  en fonction de la concentration en ions fluorures totale a été obtenue (Figure II.17 et Figure II.18). Si on considère une variation linéaire de  $\log \alpha_{(Th/F)}$  en fonction de  $\log[F^-]$ , la pente de la droite donne une première approximation de la coordinance moyenne du thorium (relation (45)). Pour la température de 480°C la coordinance moyenne est de 2,7 fluors autour du thorium et pour 600°C la valeur est de 3,3 fluors moyens (Figure II.17). La seconde approche que nous avons utilisée est la méthodologie développée par Séon et qui permet de déterminer une série de constante de complexation en simulant au mieux les points expérimentaux (Figure II.18).

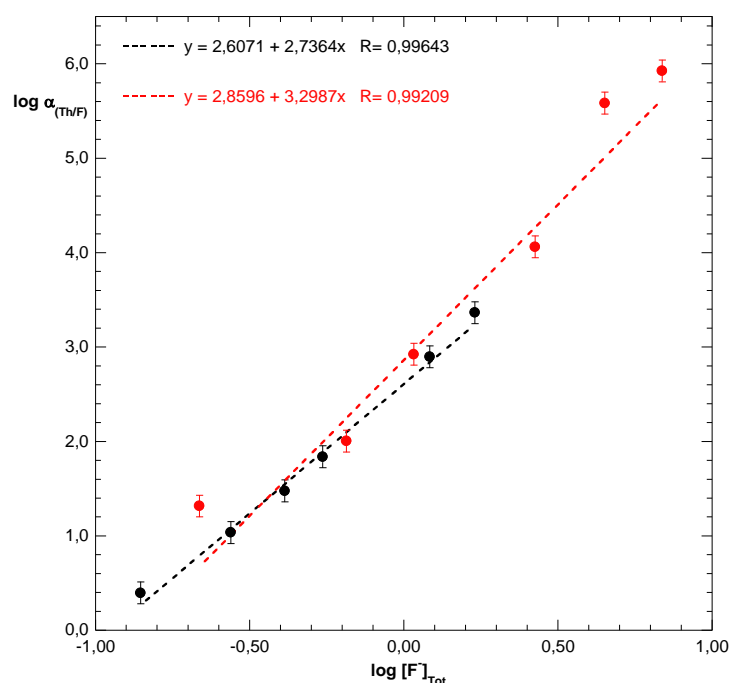


Figure II.17 : Variation du coefficient de complexation du thorium en fonction de la concentration en ions fluorure en mol.kg<sup>-1</sup> additionnés au milieu LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C (●) (-----) et 600°C (●) (-.-.-) points et droites associées.

La simulation des coefficients de complexation en fonction de la concentration en fluorures totale est réalisée par itération. On introduit dans la relation (42) une valeur de  $[F^-]$  et des valeurs de constantes  $\beta_i$  qui simulent les points expérimentaux.

L'ensemble de données  $\{[F^-], \beta_i\}$  est introduit dans la relation (43). Si la concentration totale (valeur expérimentale) en fluorures  $[F^-]_{Tot}$  n'est pas atteinte, on recommence en introduisant une nouvelle valeur de  $[F^-]$  libre. Les meilleurs ajustements des points expérimentaux ont été obtenus pour les constantes  $\beta_i$  données dans le Tableau II.3.

Température (°C)	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$
480	5	285	235	105
600	15	335	295	275

Tableau II.3 : Constantes de complexation  $\beta_i$  du thorium par les fluorures déterminées à 480 et 600°C.

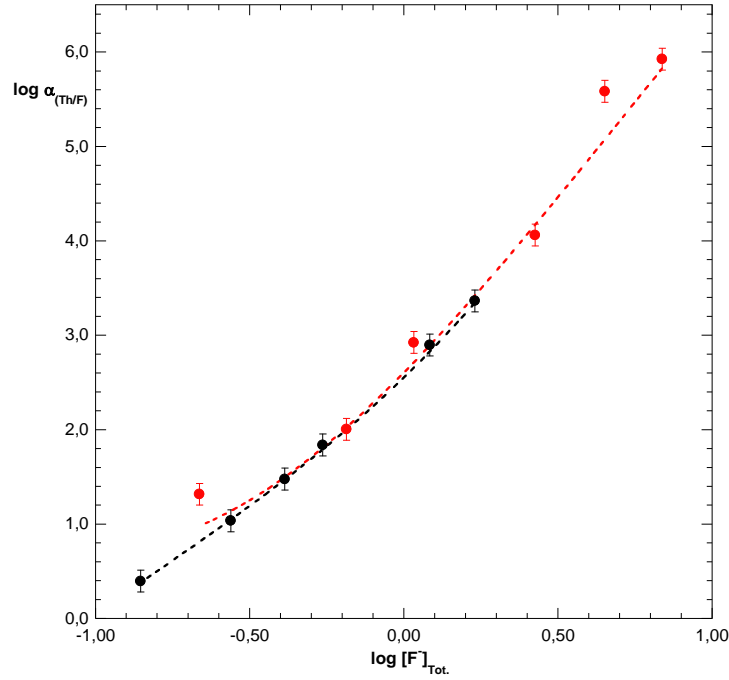


Figure II.18 : Variation du coefficient de complexation du thorium en fonction de la concentration en ions fluorure en mol.kg<sup>-1</sup> additionnés au milieu LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C (●) (-----) et 600°C (●) (-----) points et courbes simulées associées.

A partir de ces constantes, le diagramme de prédominance du thorium (Figure II.19) a été tracé aux deux températures d'étude à l'aide de l'expression suivante :

$$\% [ThF_{(4+i)}^{i-}] = \frac{[ThF_{(4+i)}^{i-}]}{[Th(IV)]_{Tot.}} * 100 = \frac{\beta_i * [F^-]^i}{\alpha_{(Th/F)}} * 100 \quad (48)$$

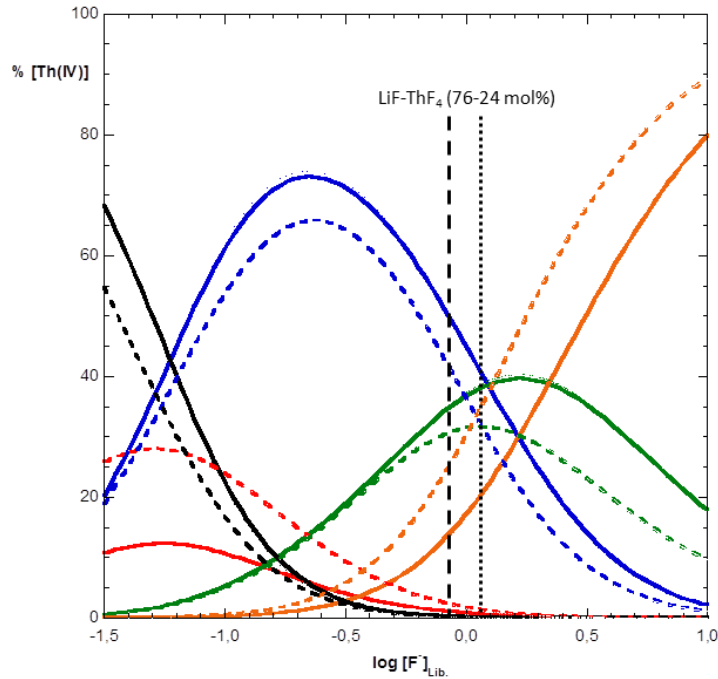


Figure II.19 : Diagramme de spéciation du thorium calculés en utilisant les constantes  $\beta_i$  déterminées par la simulation des points expérimentaux :  $[ThF_4]$  à 480°C (—) et 600°C (-----),  $[ThF_5]$  à 480°C (—) et 600°C (-----),  $[ThF_6]^{2-}$  à 480°C (—) et 600°C (-----),  $[ThF_7]^{3-}$  à 480°C (—) et 600°C (-----),  $[ThF_8]^{4-}$  à 480°C (—) et 600°C (-----).

Les résultats obtenus ici montrent une coordinence moyenne de 7 autour du thorium pour LiF-ThF<sub>4</sub>. Ce résultat est en bon accord avec celui de Maksoud [40] sur le zirconium et avec les calculs de Chartrand sur LiF-ThF<sub>4</sub> [42].

La connaissance des constantes  $\beta_i$  permet de calculer le coefficient de complexation et la concentration  $[F^-]$  des fluorures libres dans le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%). Dans ce sel fondu, les concentrations de  $[Th(IV)]_{Tot}$  et  $[F^-]_{Tot}$  sont respectivement de 2,56 mol.kg<sup>-1</sup> et 8,12 mol.kg<sup>-1</sup>. En utilisant les relations (43) et (45), on détermine les coefficients de complexation et les concentrations en fluorures libres suivants :

Température (°C)	$[F^-]_{lib.}$ (mol.kg <sup>-1</sup> )	$\log \alpha_{(Th/F)}$
480	1,087	2,899
600	0,894	2,825

Tableau II.4 : Coefficient de complexation du thorium par les fluorures et concentration d'ions fluorure libres dans LiF-ThF<sub>4</sub> à 480 et 600°C.

Ces valeurs, reportées sur la Figure II.19, montrent une légère modification de la complexation en fonction de la température. Les complexes les plus stables sont  $[ThF_6]^{2-}$ ,  $[ThF_7]^{3-}$  et  $[ThF_8]^{4-}$ . Différentes études menées par RMN à haute température ont montré un nombre de fluorure autour du thorium compris entre 7 et 8 [43,44], ce qui est en bon accord avec nos résultats.

#### d. Relation entre coefficient de complexation et coefficient d'activité

Nous avons montré au cours des paragraphes précédents que l'écart de potentiel entre le potentiel calculé à partir des données thermodynamiques et le potentiel mesuré expérimentalement est caractéristique des effets de la solvation et/ou de la complexation. Notre hypothèse est d'assimiler le coefficient d'activité du thorium à l'inverse de son coefficient de complexation quand le thorium est introduit dans un sel fondu à base d'ions fluorure.

On définit l'activité de ThF<sub>4</sub> par :

$$a(ThF_4) = x(ThF_4) * \gamma(ThF_4) \quad \text{avec : } \gamma(ThF_4) < 1$$

On définit le coefficient de complexation par:

$$[Th(IV)]_{Tot} = [ThF_4] * \alpha_{(Th/F)} \quad \text{avec : } \alpha_{(Th/F)} > 1$$

Les systèmes d'unité utilisés dans les relations faisant intervenir le coefficient d'activité et le coefficient de complexation sont différents. Généralement, le coefficient d'activité est utilisé avec des concentrations exprimées en fractions molaires. Le coefficient de complexation est sans unité. Néanmoins, les calculs de constantes de complexation réalisés dans le paragraphe précédent ont été faits en considérant les concentrations en molalité. Les constantes  $\beta_i$  ne sont pas indépendantes du système d'unité. Si on écrit la relation de Nernst dans les deux systèmes d'unité, on obtient les relations suivantes :

$$E_{Th} = E_{Th}^{0*} + \frac{2.3RT}{4F} \log [ThF_4]_{SF} \quad (49)$$

$$\text{Avec : } E_{Th}^{0*} = E_{Th}^{\circ} - \frac{2.3RT}{4F} \log \alpha_{(Th/F)} \quad (50)$$



$$E_{Th} = E_{Th}^{0**} + \frac{2.3RT}{4F} \log x(ThF_4)_{SF} \quad (51)$$

Avec :

$$E_{Th}^{0**} = E_{Th}^{\circ} + \frac{2.3RT}{4F} \log \gamma(ThF_4) \quad (52)$$

La relation entre  $[ThF_4]_{SF}$  et  $x(ThF_4)_{SF}$  est donnée par :

$$x(ThF_4)_{SF} = [ThF_4]_{SF} * MM_{SF} * 10^{-3} \quad (53)$$

Dans laquelle,  $MM_{SF}$  est la masse molaire du sel fondu considéré, en g.mol<sup>-1</sup>.

En combinant les relations (49), (51) et (53) on établit la relation générale suivante :

$$\log \gamma(ThF_4)_{SF} = -\log \alpha_{Th/F} - \log (MM_{SF} * 10^{-3}) \quad (54)$$

Dans le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%), la masse molaire du sel  $MM_{SF}$  est égale à 93,6 g.mol<sup>-1</sup>. On en déduit que :

Pour 480°C:

$$\log \gamma_{(ThF_4)} = -1,87 \pm 0,12$$

Pour 600°C:

$$\log \gamma_{(ThF_4)} = -1,80 \pm 0,12$$

La validité de ces coefficients d'activité repose sur deux hypothèses. D'une part, nous considérons que les effets de complexation sont prépondérants vis-à-vis des effets de solvation, d'autre part, nous considérons que les constantes de complexation sont identiques en milieu dilué qu'en milieu concentré. Néanmoins, une étude de Sidorov [45] semble valider nos hypothèses. En effet, cette étude réalisée dans le sel fondu NaF-ThF<sub>4</sub> a permis de déterminer les valeurs de coefficients d'activité de ThF<sub>4</sub> pour différentes compositions de sel à 968°C. Ces activités ont été déterminées par analyse de la tension de vapeur par spectrométrie de masse. Ces valeurs sont reportées Figure II.20 ainsi que les valeurs déduites de notre étude à 600°C. Une comparaison entre les systèmes NaF-ThF<sub>4</sub> et LiF-ThF<sub>4</sub> est possible étant donné que les diagrammes de phase des deux systèmes sont comparables (Figure I.7 et Figure II.21). Le diagramme de phase NaF-ThF<sub>4</sub> déterminé par Thoma [46] présente un eutectique à 618°C pour une fraction molaire de 22,5 mol% en ThF<sub>4</sub>. L'eutectique du binaire LiF-ThF<sub>4</sub> est observé à 568°C et correspond à une fraction molaire de 23 mol%. La comparaison des valeurs du coefficient d'activité du thorium est donc intéressante. On observe une évolution des coefficients d'activité avec la composition du sel fondu identique entre les deux études. Par ailleurs, les valeurs obtenues sont très comparables dans le domaine de composition 0,2 à 0,3 qui est le domaine d'intérêt pour notre étude. La variation du coefficient d'activité avec la composition du sel fondu est très importante pour les plus faibles teneurs en ThF<sub>4</sub> puis devient faible pour une composition supérieure à 40 mol%.

Une étude similaire a été réalisée pour déterminer les coefficients d'activité de NdF<sub>3</sub> et LaF<sub>3</sub> (l'étude est détaillée dans l'annexe de résultats complémentaires). L'ensemble des valeurs obtenues est donné Tableau II.5.

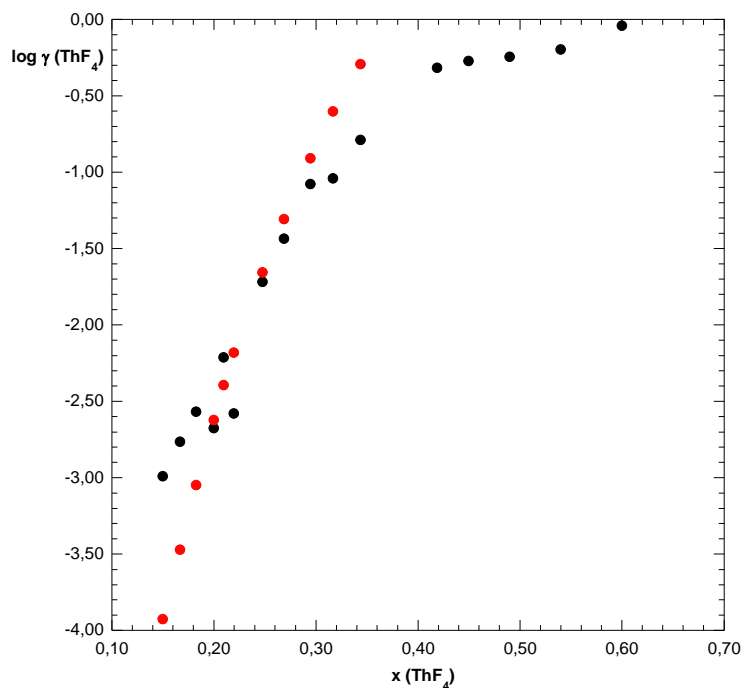


Figure II.20 : Evolution du coefficient d'activité du thorium en fonction de la fraction molaire dans le sel fondu : NaF-ThF<sub>4</sub> à 968°C [46, ●] et notre étude dans LiF-ThF<sub>4</sub> à 600°C (●).

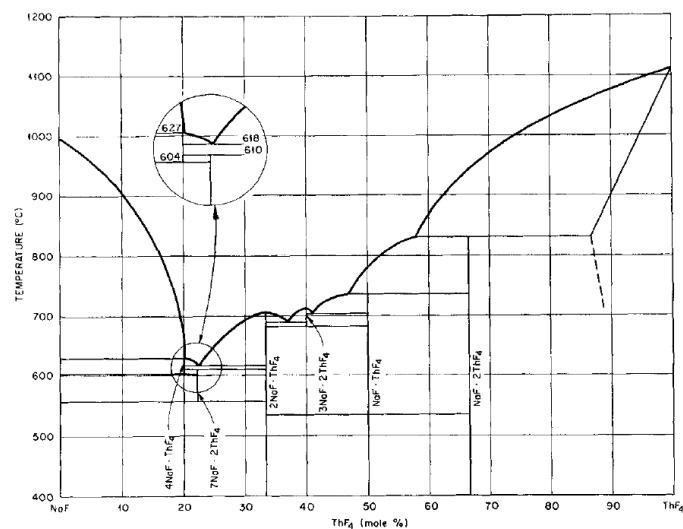


Figure II.21 : Diagramme de phase du système binaire NaF-ThF<sub>4</sub> [46].

Elément M	log $\gamma$ (MF <sub>3</sub> )	
	480°C	600°C
ThF <sub>4</sub>	-1,87	-1,80
NdF <sub>3</sub>	-2,70	/
LaF <sub>3</sub>	-1,29	/

Tableau II.5 : Coefficients d'activité déterminés pour ThF<sub>4</sub>, NdF<sub>3</sub> et LaF<sub>3</sub> à 480°C dans LiF-ThF<sub>4</sub> et à 600°C pour ThF<sub>4</sub> pour une concentration en LnF<sub>3</sub> de 0,02 mol% dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%).

La valeur obtenue pour  $\text{LaF}_3$  montre un coefficient d'activité assez grand qui ne caractérise pas une grande solvation par les ions fluorure. Ces résultats sont en accord avec le diagramme de répartition calculé et donné dans l'annexe des résultats complémentaires. Par contre, cette donnée est en désaccord avec les résultats de Bessada [43] qui montre une sphère de complexation qui contient entre 7 ou 8 fluorures. Il est probable que la formation d'oxychlorure de lanthane ait lieu malgré une purification prolongée du sel  $\text{LiCl-KCl}$  avec  $\text{HCl}$  gazeux. Des oxychlorures de lanthane et de néodyme solubles ont été mis en évidence par Mottot [28]. Les valeurs calculées à  $480^\circ\text{C}$  dans  $\text{LiF-ThF}_4$  n'ont pas de sens puisque le sel  $\text{LiF-ThF}_4$  fond à  $525^\circ\text{C}$ . Cependant, on remarque que la variation du coefficient d'activité de  $\text{MF}_2$  est faible avec la température. C'est pourquoi on utilisera les valeurs calculées à  $480^\circ\text{C}$  pour  $\text{NdF}_3$  pour les études menées ultérieurement dans  $\text{LiF-ThF}_4$  à  $600^\circ\text{C}$ .

### B.3 Détermination du potentiel du fluor dans le sel fondu $\text{LiF-NaF-KF}$

La connaissance du coefficient d'activité de  $\text{ThF}_4$  dans les sels fluorures ouvre de nouvelles perspectives. En effet, si nous considérons la *Figure II.8*, le coefficient d'activité de l'élément  $M$  est déterminé en mesurant le potentiel du système redox de l'élément  $M$  par rapport au potentiel expérimental du système redox  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  ou  $\text{F}_2/\text{F}^-$  selon que l'on s'intéresse au milieu chlorure ou fluorure. Inversement, si on connaît le coefficient d'activité de l'élément  $M$  et le potentiel expérimental du système redox (mesuré par rapport à une électrode de référence dans un compartiment séparé), on peut déduire le potentiel du fluor par rapport à l'électrode de référence. On verra que cela est possible dans un sel pour lequel l'activité des fluorures est considérée égale à 1, c'est-à-dire dans le  $\text{FLiNaK}$ .

Considérons le système redox  $\text{ThF}_4/\text{Th}$ , la réaction électrochimique s'écrit :



Et la relation de Nernst associée :

$$E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})} = E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^0 + \frac{2,3RT}{4F} * \log \frac{a(\text{ThF}_4)}{a(\text{F}^-)^4 a(\text{Th})} \quad (56)$$

Dans cette relation,  $a(\text{Th})$  représente l'activité du thorium métal et on a :  $a(\text{Th}) = 1$ .

$E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^0$  est le potentiel standard calculé à partir des données thermodynamiques des corps purs par rapport au système redox  $\text{F}_2/\text{F}^-$ .

$E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}$  est le potentiel du système  $\text{ThF}_4/\text{Th}$  par rapport au système redox  $\text{F}_2/\text{F}^-$ .

$a(\text{F}^-)$  représente l'activité des ions fluorure. On considère que dans le sel fondu  $\text{FLiNaK}$ , ce terme est égal à 1.

Par conséquent, dans le  $\text{FLiNaK}$ , la relation (56) devient :

$$E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})} = E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^0 + \frac{2,3RT}{4F} * \log a(\text{ThF}_4) = E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^0 + \frac{2,3RT}{4F} * \log x(\text{ThF}_4) \gamma(\text{ThF}_4) \quad (57)$$

La connaissance de  $\gamma(\text{ThF}_4)$  dans le  $\text{FLiNaK}$  permet de calculer le potentiel  $E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}$  par rapport au système du fluor pour une fraction molaire donnée de  $\text{ThF}_4$ . En suivant le schéma de principe présenté *Figure II.22*, on montre que la mesure du potentiel  $E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}$  par rapport à une électrode de référence quelconque permet de calculer  $\Delta E_{\text{ref}/\text{F}_2}$  puis d'en déduire  $\Delta E_{\text{KF/K}}/\text{F}_2$ .

De la connaissance de cette dernière valeur, on déduit la valeur du coefficient d'activité de KF dans le FLiNaK. En effet, il a été montré par les calculs thermodynamiques [47] et expérimentalement [48] que la limite cathodique dans ce solvant correspond à la réduction de KF en K. On considère donc le système redox KF/K qui est caractérisé par la réaction électrochimique suivante :



Réaction associée à la relation de Nernst suivante :

$$E_{(KF/K)} = E_{(KF/K)}^0 + \frac{2,3RT}{F} * \log a(KF) = E_{(KF/K)}^0 + \frac{2,3RT}{F} * \log x(KF) \gamma(KF) \quad (59)$$

Dans laquelle  $E_{(KF/K)}^0$  est le potentiel standard du système redox KF/K.

La détermination expérimentale de  $E_{(KF/K)}$  conduit à la détermination de  $\log \gamma(KF)$  pour une fraction molaire en KF de 0,42 dans le sel FLiNaK considéré ici.

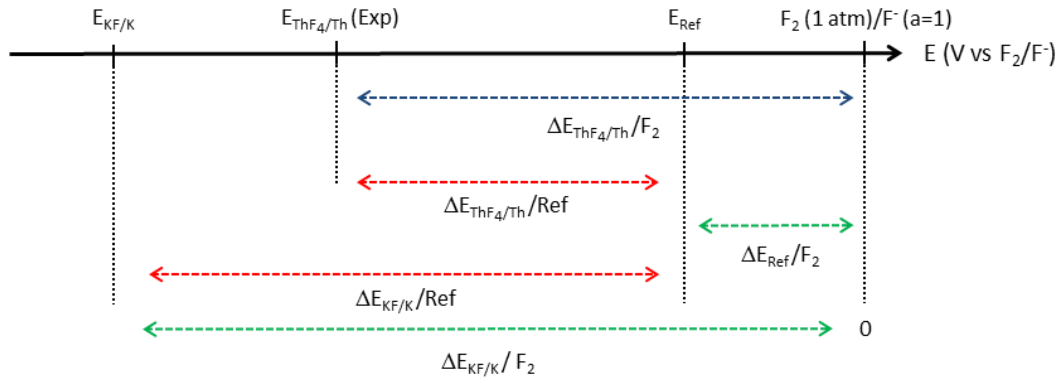


Figure II.22 : Echelle de potentiel permettant de déterminer le potentiel du système redox du fluor.

### B.3.1 Détermination de $\gamma(ThF_4)$ dans le FLiNaK et des potentiels standards

Dans le sel fondu LiF-NaF-KF, la concentration totale en ions fluorure est :

$$[F^-]_{Tot} = 24,22 \text{ mol. kg}^{-1}$$

En utilisant les relations (43) et (45) et les constantes de complexation  $\beta_i$  déterminées à 480 et 600°C, on calcule les valeurs de  $\alpha_{(Th/F)}$ . En utilisant la relation (54), on calcule les coefficients d'activité de  $ThF_4$ . Par la méthode décrite dans le paragraphe A.1, on calcule les potentiels standards des systèmes redox  $ThF_4/Th$  et  $KF/K$  par rapport au système de référence du fluor. Les résultats obtenus pour les deux températures sont rassemblés dans le Figure II.6.

Température (°C)	$\log \alpha_{(Th/F)}$	$\log \gamma (ThF_4)$	$E_{(ThF_4/Th)}^0 / F_2$	$E_{(KF/K)}^0 / F_2$
480	7,525	-6,14	-4,845	-5,081
600	7,921	-6,54	-4,756	-4,955

Tableau II.6 : Ensemble de résultats obtenus pour la spéciation de  $ThF_4$  dans FLiNaK à 480 et 600°C.

### B.3.2 Détermination expérimentale du potentiel du fluor et du coefficient d'activité de KF dans le FLiNaK

Nous avons choisi de réaliser l'étude expérimentale dans les conditions proches décrites par Clayton [49] avec 0,48 mol% de  $\text{ThF}_4$ . Nous avons alors toutes les données pour calculer la valeur de  $E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}/F_2$  expérimentale en utilisant la relation (57).

L'étude expérimentale a été réalisée dans le FLiNaK contenant 1,07 mol% de  $\text{ThF}_4$  et à deux températures. L'électrode de travail est constituée d'un fil de nickel. Deux électrodes de référence ont été utilisées. Dans les deux cas, il s'agit d'une gaine de pyrex contenant un sel fondu et un couple redox. L'une est constituée du couple redox  $\text{NiF}_2/\text{Ni}$  contenu dans le FLiNaK, l'autre le couple redox  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  contenu dans le sel  $\text{LiCl-KCl}$ . Ces deux systèmes ont été recommandés comme systèmes de référence en milieu sels fondus car il s'agit de systèmes redox rapides [24,25]. Les voltammogrammes obtenus sont présentés Figure II.23. On voit nettement un pic juste avant le mur de réduction du solvant qui a été attribué en accord avec les résultats de Clayton [49] à la réduction de  $\text{Th(IV)}$  en thorium métal. Le potentiel  $\Delta E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}/\text{Ref}$  est mesuré à partir de ces voltammogrammes. On observe également que le mur de réduction de KF est déplacé vers les potentiels plus cathodiques après l'ajout du fluorure de thorium. On attribue ce déplacement du potentiel à une passivation de l'électrode liée au dépôt de thorium métallique. C'est pourquoi le potentiel du système  $\Delta E_{(\text{KF}/\text{K})}$  a été mesuré sur les voltammogrammes enregistrés avant l'ajout de  $\text{ThF}_4$ . La valeur de  $\log \gamma (\text{KF})$  est calculée à partir de la relation (59). Tous les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau II.7.

	Température 600°C	
	Référence (Ni/NiF <sub>2</sub> )	Référence (Ag/AgCl)
$\Delta E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}/\text{Ref}$	-1,945	-2,560
$\Delta E_{(\text{KF}/\text{K})}/\text{Ref}$	-1,910	-2,530
$\Delta E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}/F_2$	-5,124	
$\Delta E_{\text{Ref}}/F_2$	-3,179	-2,564
$\Delta E_{(\text{KF}/\text{K})}/F_2$	-5,089	-5,094
$\log \gamma (\text{KF})$	-0,40	-0,43

Tableau II.7 : Tableau rassemblant les résultats obtenus ainsi que la valeur du potentiel du fluor par rapport aux deux électrodes de référence et les coefficients d'activité de KF dans le FLiNaK à 600°C.

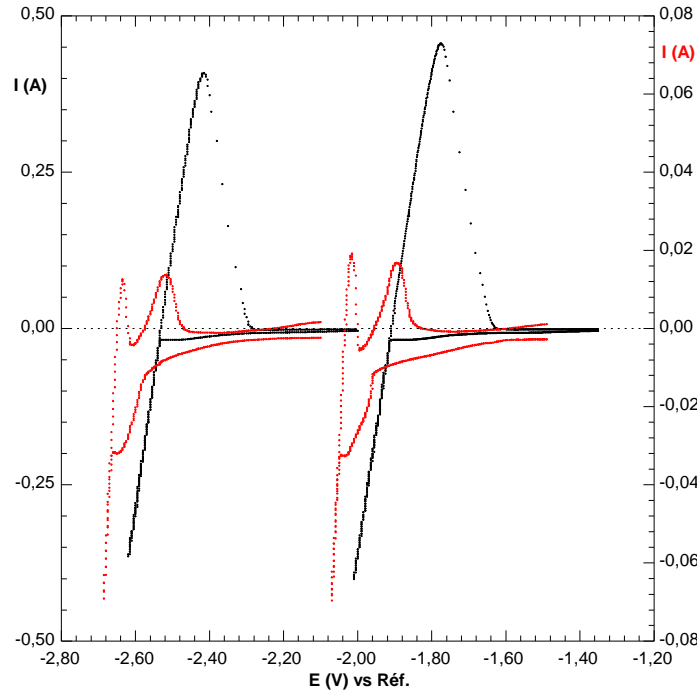


Figure II.23 : Voltammogrammes cycliques obtenus dans LiF-NaF-KF à 600°C avant  $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$  (----) puis après  $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$  (----) l'ajout de  $\text{ThF}_4$  à la concentration de  $0,26 \text{ mol.kg}^{-1}$  sur électrodes indicatrice de nickel (----) ( $S=0,28 \text{ cm}^2$ ) et de tungstène (----) ( $S=0,35 \text{ cm}^2$ ) et avec deux électrodes de référence :  $\text{NiF}_2/\text{Ni}$  (à droite) et  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  (à gauche).

*Remarque :* D'une manière générale, la connaissance de  $\Delta E_{\text{Ref}}/F_2$  et du coefficient d'activité de KF dans le FLiNaK permet maintenant la détermination du coefficient d'activité de tous les éléments  $M$  dans le FLiNaK dans la mesure où leur système redox se situe dans les limites du domaine d'électroactivité du solvant. Une illustration sera donnée ultérieurement avec le cas du nickel. Afin de s'affranchir de l'utilisation de Pyrex, on pourra également utiliser une quasi-référence en platine et prendre pour référence la limite cathodique correspondant à la réduction de KF en K et dont on a déterminé le potentiel par rapport au système du fluor.

#### B.4 Détermination de l'activité des ions fluorure dans le sel LiF-ThF<sub>4</sub>

La connaissance du potentiel du fluor par rapport à une électrode de référence en compartiment séparé et du coefficient d'activité de  $\text{ThF}_4$  dans LiF-ThF<sub>4</sub> permet à présent de déterminer l'activité des ions fluorure dans le sel LiF-ThF<sub>4</sub> en utilisant la relation de Nernst (relation (56)) rappelée ici :

$$E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})} = E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^0 + \frac{2,3RT}{4F} * \log \frac{a(\text{ThF}_4)}{a(\text{F}^-)^4 a(\text{Th})} \quad (60)$$

Dans cette relation, l'activité des ions fluorure dépend du sel fondu dans lequel est introduit  $\text{ThF}_4$ . Dans le FLiNaK, on avait une activité des ions fluorure égale à 1, ce qui n'est pas le cas dans le sel LiF-ThF<sub>4</sub>. La détermination du potentiel expérimental  $E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}$  par rapport au potentiel du système du fluor  $\text{F}_2 (1 \text{ atm})/\text{F}(a=1)$  (système identique à celui utilisé pour le calcul de  $E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^0$ ), permet d'en déduire  $a(\text{F}^-)$ . Pour cette détermination expérimentale, on utilise une électrode de référence identique à celle utilisée pour la détermination du potentiel du fluor dans le paragraphe précédent. Le schéma de principe est présenté Figure II.24.

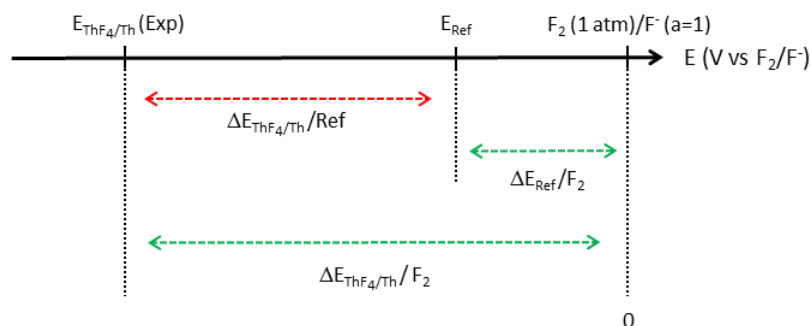


Figure II.24 : Schéma de principe pour la détermination du potentiel  $\text{ThF}_4/\text{Th}$  par rapport au fluor.

La Figure II.25 présente les voltammogrammes obtenus dans  $\text{LiF-ThF}_4$  sur une électrode de molybdène par rapport aux deux électrodes de référence ( $\text{NiF}_2/\text{Ni}$  et  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ ). La limite cathodique du sel  $\text{LiF-ThF}_4$  correspond à la réduction de  $\text{ThF}_4$  en  $\text{Th}$  métal. Le potentiel  $\Delta E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})/\text{Ref}}$  est mesuré sur ces voltammogrammes. Connaissant les valeurs de  $\Delta E_{\text{ref}/\text{F}_2}$ , on en déduit d'après la Figure II.22, la valeur de  $\Delta E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})/\text{F}_2}$ . Cette valeur correspond à  $E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}$  de la relation (60). L'activité du thorium métal étant égale à 1, on en conclut l'activité des ions fluorure dans  $\text{LiF-ThF}_4$ , pour une fraction molaire de  $\text{ThF}_4$  de 24 mol%. Les résultats sont donnés dans le Tableau II.8.

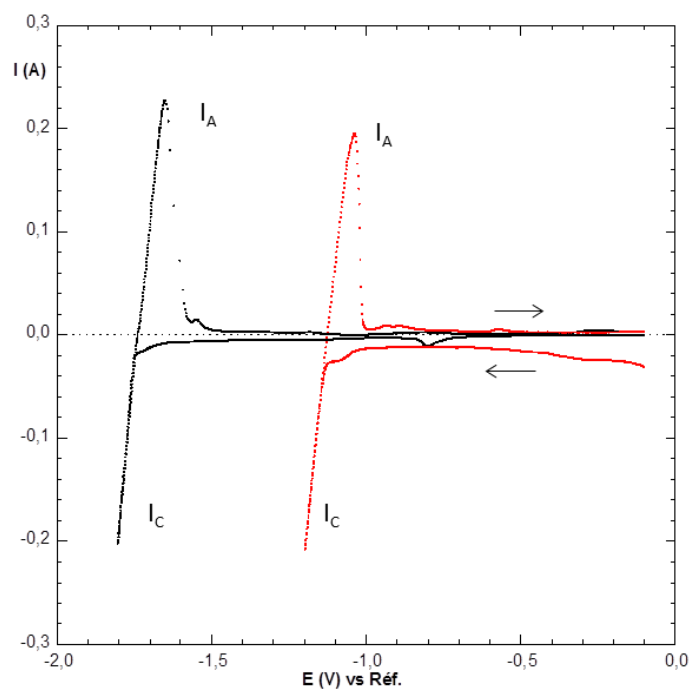


Figure II.25 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange  $\text{LiF-ThF}_4$  (76-24 mol%) à  $600^\circ\text{C}$  à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV/s}$  sur une électrode de travail de molybdène ( $S=0,41 \text{ cm}^2$ ) : par rapport au couple de référence  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (-----) et  $\text{Ni}/\text{NiF}_2$  (-----).

	Référence (Ni/NiF <sub>2</sub> )	Référence (Ag/AgCl)
$\Delta E_{(ThF_4/Th)/Ref}$	-1,125	1,740
$\Delta E_{Ref/F_2}$	-3,179	-2,564
$\Delta E_{(ThF_4/Th)/F_2}$	-4,304	-4,304
$\log a(F^-)$	-3,22	-3,22

Tableau II.8 : Potentiels du système ThF<sub>4</sub>/Th mesuré par rapport aux deux électrodes de référence et calculé par rapport au fluor. Valeurs de  $a(F^-)$  déterminées dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C.

La valeur de l'activité des ions fluorure est valable dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C. Une expérience identique a été réalisée dans LiF-ThF<sub>4</sub> (80-20 mol%) à 600°C. Dans ces conditions, les valeurs suivantes ont été déterminées:

$$\Delta E_{(ThF_4/Th)/Ref} = -1,79 \text{ V vs Ag/AgCl}$$

$$\log \gamma(ThF_4) = -2,62 \pm 0,12$$

$$\log a(F^-) = -3,16 \pm 0,06$$

## B.5 Détermination du coefficient d'activité d'un élément M dans LiF-ThF<sub>4</sub>

### B.5.1 Principe de la méthode

La connaissance du potentiel d'une électrode de référence par rapport au système du fluor a permis de déterminer la différence de potentiel entre la réduction de ThF<sub>4</sub> en thorium métal (soit la limite cathodique du solvant) et le système redox du fluor (F<sub>2</sub>(1 atm)/F<sup>-</sup>(a=1)). Ce potentiel peut alors être utilisé comme "référence", ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'une électrode en Pyrex.

Les études électrochimiques peuvent donc à présent être réalisées en prenant une quasi-référence de platine dont le potentiel est référencé par rapport à la limite cathodique du solvant et tous les autres systèmes redox pourront être référencés par rapport au potentiel correspondant à la limite cathodique comme indiqué sur la Figure II.26.

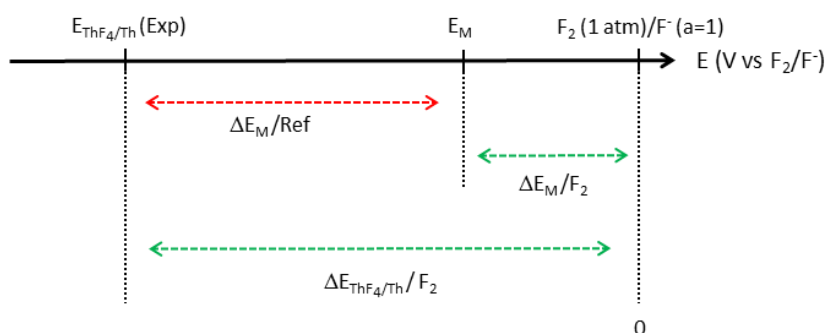


Figure II.26 : Schéma de principe de la mesure de  $E_M/F_2$  à partir du potentiel de ThF<sub>4</sub>.

La connaissance du  $\Delta E_{(ThF_4/Th)/F_2}$  et de l'activité des fluorures dans LiF-ThF<sub>4</sub> permet de déterminer le coefficient d'activité de tous les éléments M introduits dans le sel fondu dans la mesure où leur système redox est observable dans le domaine d'électroactivité du solvant. Une illustration est donnée à présent avec le cas de l'uranium.



### B.5.2 Détermination du coefficient d'activité de $UF_4$ et $UF_3$

Afin de déterminer les coefficients d'activité des deux formes solubles stables de l'uranium dans  $LiF-ThF_4$ , nous avons écrit les relations de Nernst à partir des réactions électrochimiques suivantes :



Avec :

$$E_{(UF_4/UF_3)} = E_{(UF_4/UF_3)}^0 + \frac{2.3RT}{F} \log \frac{a(UF_4)}{a(UF_3) a(F^-)} \quad (63)$$

$$E_{(UF_3/U)} = E_{(UF_3/U)}^0 + \frac{2.3RT}{3F} \log \frac{a(UF_3)}{a(F^-)^3} \quad (64)$$

La détermination des potentiels  $E_{(UF_4/UF_3)}/F_2$  et  $E_{(UF_3/U)}/F_2$  est réalisée par le principe de mesure donné Figure II.26, les potentiels standards  $E^0$  sont déterminés à partir des données thermodynamiques des corps purs.

La Figure II.27 présente les voltammogrammes enregistrés dans le sel fondu  $LiF-ThF_4$  (76-24 mol%) contenant  $0,02 \text{ mol.kg}^{-1}$  d' $UF_4$ . Deux systèmes redox sont visibles, l'un caractéristique d'un système soluble/soluble (attribué à  $UF_4/UF_3$ ) l'autre d'un système soluble/solide ( $UF_3/U$ ). La limite cathodique correspondant à la réduction de  $ThF_4$  est également observée (-----). Les deux systèmes redox de l'uranium sont observés à des potentiels de +0,81 et +0,18 V/ $E_{ThF_4/Th}/F_2$ . Les mesures de potentiels sont réalisées ici par l'analyse du voltammogramme, donc dans des conditions hors équilibre. Néanmoins, nous ne pensons pas faire une erreur trop importante car les systèmes électrochimiques paraissent avoir un comportement de systèmes réversibles.

La détermination de  $\gamma (UF_3)$  est réalisée en considérant le système redox  $UF_3/U$  à -4,13 V vs  $F_2/F^-$ . On considère que la fraction molaire  $x (UF_3)$  est égale à celle d' $UF_4$ . Au potentiel d'équilibre du système soluble/soluble (-3,49 V vs  $F_2/F^-$ ), on considère les concentrations en oxydant et réducteur égales. En utilisant la valeur de  $a(F^-)$  déterminée au paragraphe précédent, on obtient les valeurs de coefficients d'activité de  $UF_4$  et  $UF_3$  rassemblées dans le Tableau II.9.

Espèces	$E^0 \text{ vs } F_2/F^-$	$E_{Exp} \text{ vs } F_2/F^-$	$\log \gamma (MF_x)$
$UF_4$	-3,634	-3,494	-2,60
$UF_3$	-4,514	-4,129	-0,19

Tableau II.9 : Valeur des coefficients d'activité des espèces solubles de l'uranium dans  $LiF-ThF_4$  (76-24 mol%) à 600°C.

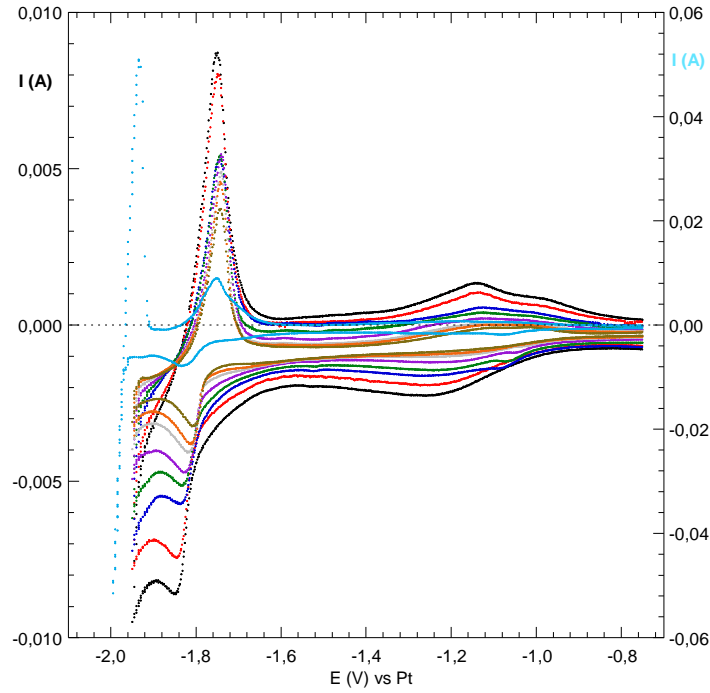


Figure II.27 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C en présence d'UF<sub>4</sub> (0,02 mol.kg<sup>-1</sup>) à plusieurs vitesses de balayage: (-----) 200 mV/S, (---) 150 mV/s, (---) 100 mV/s, (---) 80 mV/s, (---) 50mV/s, (---) 30mV/s, (---) 20mV/s, (---) 10mV/s sur une électrode de travail de molybdène (S=0,38 cm<sup>2</sup>).

## B.6 Fonction de fluoroacidité

La fonction de fluoroacidité avait été définie dans le paragraphe B.1. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\varphi = \log \frac{\gamma(\text{NiF}_2)_{SE}}{\gamma(\text{NiF}_2)_{Ref} \cdot a(\text{F}^-)_{SE}} = \frac{2F}{2,3RT} \Delta E - \log \frac{x(\text{NiF}_2)_{SE}}{x(\text{NiF}_2)_{Ref}} \quad (65)$$

La fonction  $\varphi$  est une valeur expérimentale qui est obtenue à partir de la différence de potentiel du système redox NiF<sub>2</sub>/Ni mesurée entre deux sels fondus, l'un noté (SE) et le FLiNaK. La fonction  $\varphi$  a été déterminée pour plusieurs sels fondus [22] et notamment pour LiF-ThF<sub>4</sub>. En mesurant les coefficients d'activité de NiF<sub>2</sub> dans LiF-ThF<sub>4</sub> et dans le FLiNaK, et en utilisant l'activité des ions fluorure calculée précédemment, nous pouvons redéterminer la fonction d'acidité de LiF-ThF<sub>4</sub> et la comparer à celle mesurée par Jaskierowicz [23].

### B.6.1 Détermination du coefficient d'activité de NiF<sub>2</sub> dans le FLiNaK

La Figure II.28 présente un voltammogramme classique obtenu dans le FLiNaK contenant NiF<sub>2</sub> par rapport à la référence AgCl/Ag. La mesure du potentiel d'équilibre du système redox NiF<sub>2</sub>/Ni est réalisée par potentiométrie à circuit ouvert après avoir réalisé le dépôt d'une couche mince de nickel métallique sur une électrode d'or, Figure II.28.

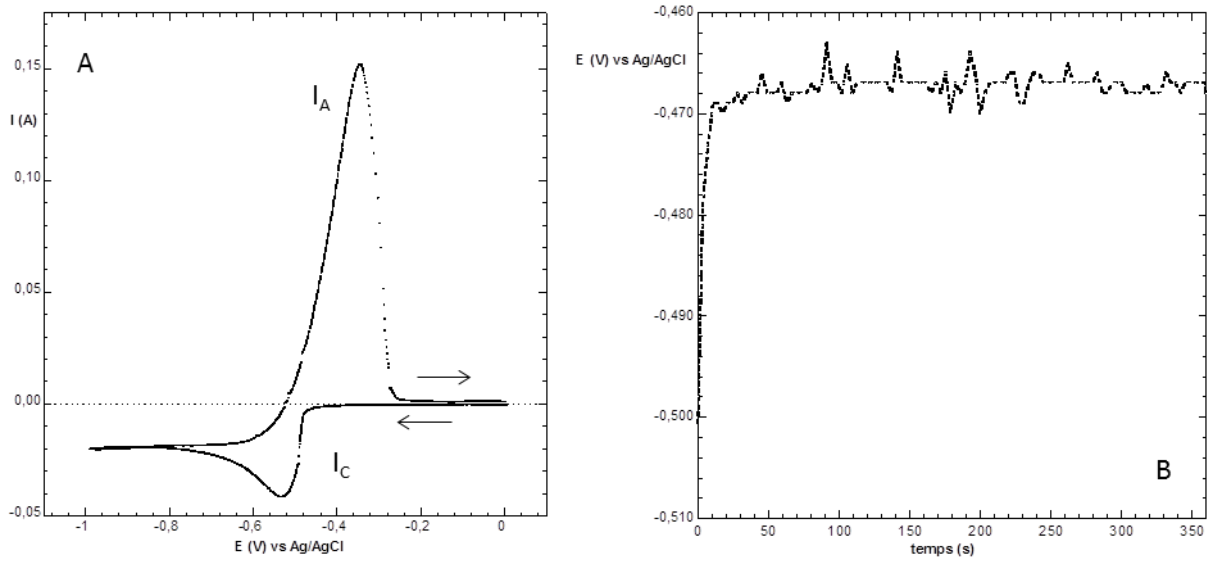


Figure II.28 : A, Voltammogramme cyclique enregistré à 100 mV/s dans LiF-NaF-KF contenant 0.23 mol/kg de NiF<sub>2</sub> sur une électrode d'or. B, Mesure du potentiel à courant nul d'une électrode Au/Ni.

On en déduit la valeur suivante dans LiF-NaF-KF à 600°C :

$$\log \gamma_{(NiF_2)_{Ref}} = -1,84 \pm 0,06$$

En utilisant :

$$x_{(Ni^{2+})} = 0,009; E_{(NiF_2/Ni)}^0 = -2,697 \text{ V vs } F_2/F^-$$

### B.6.2 Détermination du coefficient d'activité de NiF<sub>2</sub> dans LiF-ThF<sub>4</sub>

Le coefficient d'activité de NiF<sub>2</sub> a été déterminé dans le mélange LiF-ThF<sub>4</sub> (80-20 mol%) en mesurant la différence de potentiel à courant nul entre le système NiF<sub>2</sub>/Ni mesuré sur une électrode de nickel immergée dans le sel LiF-ThF<sub>4</sub> contenant 0,043 mol.kg<sup>-1</sup> de NiF<sub>2</sub> et une électrode de tungstène recouverte d'une couche mince de thorium métallique électrodéposée. On a enregistré la courbe potentiométrique présentée Figure II.29.

La différence de potentiel entre les systèmes redox ThF<sub>4</sub>/Th et NiF<sub>2</sub>/Ni s'exprime selon la relation suivante :

$$E_{(ThF_4/Th)} - E_{(NiF_2/Ni)} = E_{(ThF_4/Th)}^0 + \frac{2,3RT}{4F} * \log \frac{a(ThF_4)}{a(Th) a(F^-)^4} - E_{(NiF_2/Ni)}^0 - \frac{2,3RT}{2F} * \log \frac{a(NiF_2)}{a(Ni) a(F^-)^2} \quad (66)$$

$$\Delta E = E_{(ThF_4/Th)}^0 - E_{(NiF_2/Ni)}^0 + \frac{2,3RT}{4F} * \log \frac{x(ThF_4) \gamma(ThF_4)}{x(NiF_2)^2 \gamma(NiF_2)^2} \quad (67)$$

D'où on déduit l'expression de  $\log \gamma (NiF_2)$  en fonction de  $\Delta E$  :

$$\log \gamma (NiF_2) = \left[ E_{(ThF_4/Th)}^0 - E_{(NiF_2/Ni)}^0 + \frac{2,3RT}{4F} * \log \frac{x(ThF_4) \gamma(ThF_4)}{x(NiF_2)^2} - \Delta E \right] / \frac{2,3RT}{2F} \quad (68)$$

On détermine ainsi que :

$$\log \gamma_{(NiF_2)_{SE}} = -1,51 \pm 0,06$$

En utilisant :

$$\log \gamma_{(ThF_4)} = -2,62 \pm 0,12; x_{(Th^{4+})} = 0,20; E_{(ThF_4/Th)}^0 = -4,756 \text{ V vs } F_2/F^-;$$

$$E_{(NiF_2/Ni)}^0 = -2,697 \text{ V vs } F_2/F^-; x_{(Ni^{2+})} = 0,004; \Delta E = -1,905 \pm 0,005 \text{ V}$$

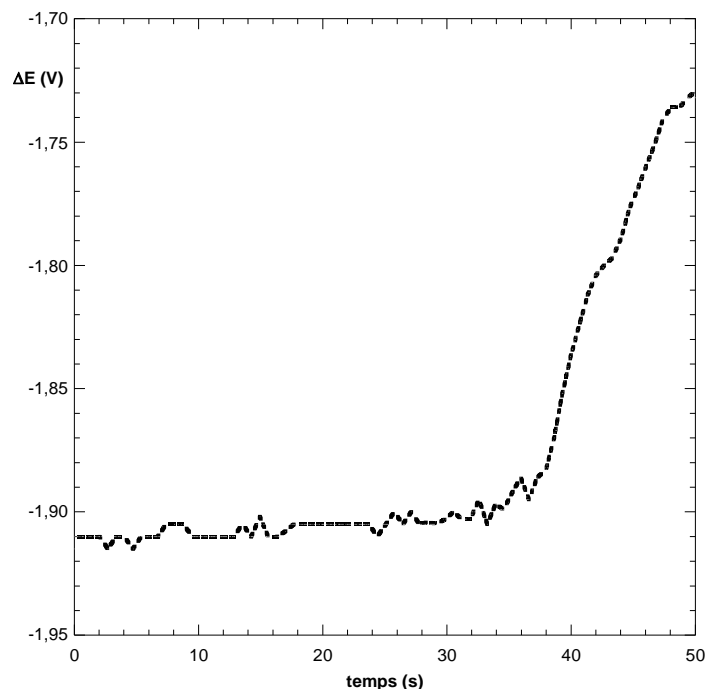


Figure II.29 : Enregistrement du potentiel à courant nul entre une électrode inerte de tungstène recouverte d'une couche mince de thorium électrodéposée par rapport à un fil de nickel dans LiF-ThF<sub>4</sub> (80-20 mol%) contenant NiF<sub>2</sub> (0,043 mol.kg<sup>-1</sup>).

### B.6.3 Détermination de la fonction d'acidité dans LiF-ThF<sub>4</sub>

Nous avons à présent toutes les données pour calculer la fonction d'acidité pour le sel LiF-ThF<sub>4</sub> (80-20 mol%) en utilisant la relation (65). La valeur déterminée dans ces conditions est :

$$\varphi = \log \frac{\gamma(NiF_2)_{SE}}{\gamma(NiF_2)_{Réf.} * a(F^-)_{SE}^2} = 6,7$$

En utilisant :

$$\log \gamma_{(NiF_2)Réf} = -1,84 \pm 0,06; \log \gamma_{(NiF_2)SE} = -1,51 \pm 0,06; \log a(F^-) = -3,16$$

La fonction d'acidité déterminée par Jaskierowicz [22] dans LiF-ThF<sub>4</sub> (70-30 mol%) était de 7,9. Cette valeur doit être corrigée car la composition du sel fondu utilisé dans notre étude est différente. En effet, nos mesures ont été réalisées dans des milieux contenant une fraction molaire en thorium comprise entre 20 et 24 mol%. Les études de Jaskierowicz [23] montrent une augmentation de la fonction d'acidité quand la fraction molaire en cation métallique augmente. Un exemple est donné pour les sels fondus à base de fluorure de zirconium (LiF-ZrF<sub>4</sub>). Lorsque ZrF<sub>4</sub> est présent à 50 mol% la fonction d'acidité est de 9,5 alors que pour une fraction molaire de 30 mol% la fonction d'acidité est égale à 8,5.

Par analogie avec le thorium (de valence 4 comme le zirconium) on peut supposer qu'une diminution de la fraction molaire de 30 à 20 mol%, provoquerait une diminution de la valeur de la fonction d'acidité d'environ 0,7 pour le sel  $\text{LiF-ThF}_4$  (80-20 mol%) qui deviendrait égale à environ 7,2.

Les deux valeurs sont donc tout à fait comparables, compte tenu des deux modes de détermination très différents.

Pour conclure, ce chapitre a montré l'importance de la connaissance des grandeurs de solvation pour déterminer la réactivité des éléments solubilisés dans le sel combustible du réacteur à sels fondus dans le cœur du réacteur et aussi dans toutes les étapes du traitement pyrochimique. Ces étapes sont toutes basées sur les propriétés redox des éléments dans le sel et nous avons montré l'évolution des propriétés du sel au cours des étapes du traitement. Sur la base des potentiels thermodynamiques des corps purs, une première estimation de la réactivité des éléments a été réalisée. Cependant, cette estimation ne tient pas compte des propriétés de solvation du sel fondu.

La seconde partie de ce chapitre a été consacrée à développer une méthodologie pour déterminer les coefficients d'activité des éléments dans un sel fluorure et également pour calculer l'activité des ions fluorure dans un sel fluorure dit "acide" c'est-à-dire dans lequel les ions fluorure ne sont pas libres mais complexés aux cations métalliques qu'il contient.

Deux voies ont été utilisées pour déterminer les coefficients d'activité dans les milieux fluorures. Une voie, dite indirecte, qui consiste à calculer les constantes de complexation  $\beta_i$  et le coefficient de complexation d'un cation métallique par les ions fluorure dans un milieu ne contenant pas de fluorures, à savoir  $\text{LiCl-KCl}$ . Le coefficient d'activité est ensuite déduit du coefficient de complexation et les valeurs que nous avons obtenues sont très proches des seules valeurs de la littérature aujourd'hui publiées pour un milieu analogue. La limite de cette méthode (outre qu'elle soit très fastidieuse) est qu'elle ne peut pas être utilisée pour des éléments ne présentant pas une très forte affinité pour les fluorures. Des expériences ont été réalisées pour déterminer le coefficient de complexation de  $\text{NiF}_2$  sans succès car le nickel est beaucoup plus complexé par les ions chlorure que par les ions fluorure. C'est pour cette raison également que nous avons un doute sur les valeurs de coefficient d'activité déterminées pour  $\text{NdF}_3$  et  $\text{LaF}_3$  car leur affinité pour les chlorures est très grande et de plus l'existence de composés oxychlorures modifie la complexation par les fluorures. Cependant, la méthode semble très bien adaptée pour le composé  $\text{ThF}_4$  dont la complexation avec les ions fluorure est très forte ainsi que nous avons pu le mettre en évidence en suivant l'évolution des courbes électrochimiques. La seconde voie consiste à utiliser la valeur du potentiel du fluor déterminée dans ce chapitre, laquelle combinée avec la valeur de l'activité des ions fluorure, permet de déterminer le coefficient d'activité d'un élément M solubilisé dans le sel fondu. La limite de cette méthode est que le système redox doit être observable dans le domaine d'électroactivité du sel fondu.

Les méthodes décrites dans ce chapitre peuvent être adaptées à d'autres milieux fluorures. Pour valider totalement la méthode, des études seront réalisées en utilisant une électrode de référence constituée d'une gaine de nitrure de bore remplie d'un mélange de fluorures et  $\text{NiF}_2$ . Par ailleurs, un autre système redox, probablement  $\text{ZrF}_4/\text{Zr}$  sera testé pour valider la détermination de l'activité des ions fluorure.

## Bibliographie : Chapitre II

- [1] FactSage Database, v. 7.0, [www.factsage.com](http://www.factsage.com)
- [2] A. Roine, HSC Chemistry, Outokumpu Research OY, Pori, Finland, **2001**
- [3] V.A. Lebedev, "Selectivity of Liquid Metal Electrodes in Molten Halides", Chelyabinsk: Metallurgiya, vol. 1, p 232, **1993**
- [4] S. Delpech, C. Cabet, C. Slim and G.S. Picard, Materials Today, vol. 13, p 34, **2010**
- [5] X. Doligez, "Influence du retraitement physico-chimique de sel combustible sur le comportement du MSFR et sur le dimensionnement de son unité de retraitement", Ph.D, Université de Grenoble, Grenoble, **2010**
- [6] J.R. Keiser, "Status of tellurium-Hastelloy N studies in molten fluoride salt", ORNL Progress Report, no. TM 6002, **1977**
- [7] W.R. Grimes and D.G. Guner, "Molten salts as reactor fuel, Reactor Handbook", Interscience Publishers, New York, **1960**
- [8] M. Jacquin, G. Damette, M. Brigaudeau, A. Lecocq, J.L. Romet, J.C. Baudoin and P. Jarny, "Filière Sels Fondus", Dossier technique, CEA-EDF, vol. 1, **1976**
- [9] E.A. Brandes and G.B. Brook, "Smithells Metals Reference Book", Butterworth-Heinemann, Oxford, **1992**
- [10] Y. Liu, Z. Kang and J. Wang, Thermochemica Acta, vol. 558, p 53, **2013**
- [11] J. Sangster and A.D. Pelton, Journal of Phase Equilibria, vol. 12, p 447 **1991**
- [12] G. Grube, H. Vosskühler and H. Schlecht, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, vol. 40, p 270, **1934**
- [13] M.S. Foster, S.E. Wood and C.E. Crouthamel, vol. 3, p 1428, **1964**
- [14] W. Weppner and R.A. Huggins, Journal of the Electrochemical Society, vol. 125, p 7, **1978**
- [15] B. Trémillon, Pure Applied Chemistry, vol. 25, p 395, **1971**
- [16] B. Trémillon, "La chimie en solvants non-aqueux", Paris : Presses universitaires de France, **1971**
- [17] A.L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, P. Chamelot and P. Taxil, Electrochimica Acta, vol. 56, p5022, **2011**
- [18] M. Kergoat, "Evaluation de la fluoroacidité en milieux de sels fondus", Ph.D, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse, **2014**
- [19] M. Kergoat, L. Massot, M. Gibilaro and P. Chamelot, Electrochimica Acta, vol. 120, p 258, **2014**
- [20] S.I. Cohen and T.N. Jones, "Viscosity measurements on molten fluoride mixtures", ORNL Progress Report no. 2278, **1957**
- [21] M. S. Sohal, M. A. Ebner, P. Sabharwall and P. Sharpe, "Engineering Database of Liquid Salt Thermophysical and Thermochemical Properties", INL Report, no. INL/EXT-10-18297, **2010**

- [22] S. Jaskierowicz, "Chimie des mélanges de sels fondus: application à l'extraction réductrice d'actinides et de lanthanides par un métal liquide", Ph.D, Université Paris Sud, Orsay, **2012**
- [23] S. Jaskierowicz, C. Slim, G. Picard and S. Delpech, Proceedings of the First ACSEPT international Workshop, Lisbon, Portugal, **2010**
- [24] H.W. Jenkins, G. Mamantov and D.L. Manning, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, vol. 19, p 385, **1968**
- [25] D.G. Lovering and R.J. Gale, "Molten Salt Techniques", Plenum Press, New York, **1987**
- [26] F. Séon, "Réactions d'échange de l'ion oxyde dans l'eutectique LiCl-KCl à 470°C, application à la chloruration sélective d'oxydes métalliques en milieu chlorures fondus", Ph.D, Université Paris 6, Paris, **1981**
- [27] D. Ferry, "Comportements chimique et électrochimique des chlorures et oxydes de titane dans l'eutectique LiCl-KCl à 743 K. Possibilité de chloruration du rutile et de l'ilménite", Ph.D, Université Paris 6, Paris, **1985**
- [28] Y. Mottot, "Propriétés chimiques et électrochimiques des chlorures de lanthanides cériques en milieu chlorures fondus. Stabilité thermodynamique des alliages La-Ni et Nd-Fe à haute température", Ph.D, Université Paris 6, Paris, **1986**
- [29] S. Delpech, S. Jaskierowicz, D. Rodrigues, Electrochimica Acta, vol. 144, p 383, **2014**
- [30] M.D. Taylor, Chemical Review, vol. 62, p 503, **1962**
- [31] H. Ishikawa, T. Utsunomiya, T. Matano, Y. Hoshino and M. Sato, Bul. of the Tokyo Institute of Technology, vol. 120, p 103, **1974**
- [32] M.R. Bermejo Fradejas, "Adquisición de datos básicos en cloruros fundidos de las tierras raras (La,Ce, Pr, Nd e Y) presentes en un combustible nuclear simulado (SIMFUEL)", Ph.D, Universidad de Valladolid, Valladolid, **2003**
- [33] L. Martinot, Journal of Radioanalytical Nuclear Application Technology, vol. 8, p 118, **1970**
- [34] L. Yang, R.G. Hudson and C.Y. Chien, Physical Chemistry of Process Metallurgy, p 925, **1961**
- [35] J.A. Plambert, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, vol. X: Fused Salt System", Marcel Dekker, New York, **1976**
- [36] L. Cassayre, J. Serp, P. Soucek, R. Malmbeck, J. Rebizant and J.P. Glatz, Electrochimica Acta, vol. 52, p 7432, **2007**
- [37] T. Yanagi, K. Sakoda and K. Tsuji, Technol. Rep. Osaka Univ., vol. 28, p 319, **1978**
- [38] J. Zhang, Journal of Nuclear Materials, vol.447, p 271, **2014**
- [39] J. Fuger, V.B. Parker, W.N. Hubbard and F.L. Oetting, "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements Compounds, Part 8: The Actinide Halides", IAEA, Vienna, **1983**
- [40] B. Trémillon, "Electrochimie analytique et réactions en solutions", Tome 1, Masson Edition, Paris, **1993**
- [41] L. Maksoud, "Couplage RMN et rayonnement Synchrotron à haute température pour l'étude de fluorures fondus : application aux fluorures de zirconium", Ph.D, Université d'Orléans, Orléans, **2013**

- [42] P. Chartrand, FactSage 6.4, FTSalt Database, LiF-ThF<sub>4</sub> system
- [43] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.L. Rollet and D. Zanghi, Journal of Nuclear Materials, vol. 360, p 43, **2007**
- [44] M. Numakura, N. Sato, C. Bessada, Y. Okamoto, H. Akatsuka, A. Nezu, Y. Shimohara, K. Tajima, H. Kawano, T. Nakahagi and H. Matsuura, Program Nuclear Engineering, vol. 53, p 994, **2011**
- [45] L.N. Sidorov, L.V. Zhuravleva, M.V. Varkov, E.V. Skokan, I.D. Sorokin, Y.M. Korenev and P.A. Akishin, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, vol. 51, p 291, **1983**
- [46] R.E. Thoma, H. Insley, G.M. Hebert, H.A. Friedman and C.F. Weaver, Journal of the American Ceramic Society, vol. 46, p 37, **1963**
- [47] S. Delpech, G. Duran, D. Rodrigues, Electrochimica Acta, In Press, **2016**
- [48] H. Qiao, T. Nohira and Y. Ito, Electrochimica Acta, vol. 47, p 4543, **2002**
- [49] F.R. Clayton, G. Mamantov and D.L. Manning, Journal of the Electrochemical Society



---

## Chapitre III – Evaluation expérimentale de l'extraction réductrice

### A. Production et comportement de la phase métallique

Dans le schéma de traitement du combustible du MSFR, l'étape d'extraction réductrice est mise en œuvre à deux reprises : d'abord pour extraire les actinides puis pour extraire les lanthanides. Finalement, ces deux étapes permettent de séparer les lanthanides et les actinides du combustible liquide. Les actinides sont réinjectés dans le cœur pour y être brûlés alors que les lanthanides sont précipités sous forme d'oxyde dans un sel fondu dédié (LiCl-LiF) avant d'être traités en tant que déchet solide.

Pour réaliser l'extraction réductrice, une phase métallique contenant du lithium est nécessaire. Dans le Chapitre I, l'étude thermodynamique a montré l'influence de la fraction molaire de l'élément réducteur (lithium) au sein de la phase métallique (bismuth). La méthodologie retenue pour réaliser des alliages liquides Bi-Li est l'électrolyse qui consiste à réduire le lithium dans une nappe de bismuth liquide par coulométrie à potentiel ou courant imposé pendant un temps contrôlé.

Les diagrammes de phase du système binaire Bi-Li (Figure II.3) établis [1-6] montrent que la solubilité du lithium dans le bismuth n'est pas un facteur limitant. En effet, dans la gamme de température de 600°C à 800°C, qui correspond au domaine de température atteint au cours des différentes étapes d'extraction utilisant le bismuth liquide, le métal bismuth-lithium reste liquide avec un pourcentage de lithium allant de 0 à 60 mol%.

#### A.1 Principe de l'électrolyse

L'électrolyse consiste à appliquer un potentiel ou un courant pendant un temps contrôlé, temps au cours duquel l'élément est réduit dans le bismuth liquide. Plusieurs sels fondus ont été étudiés pour comprendre l'influence de la nature des cations métalliques constituant le sel fondu sur l'électrolyse et la composition de la nappe métallique finale.

Sur la base des résultats de Jaskierowicz [7], notre choix de sel fondu pour la préparation de nappes liquides de Bi-Li s'est porté sur l'eutectique LiCl-LiF (70-30 mol%) à 525°C. La fenêtre électrochimique de l'électrolyte est de  $3,72 \pm 0,01$  V sur une électrode inerte de tungstène et de  $1,47 \pm 0,01$  V sur une électrode de bismuth liquide (Figure III.1). La limite cathodique est caractérisée par la réduction du lithium (I) en lithium métallique (II<sub>c</sub> et II'<sub>c</sub>) pour les deux électrodes de travail. Du côté anodique, la limite est caractéristique de l'oxydation des ions chlorures conduisant à la formation de Cl<sub>2(g)</sub> dans le cas de l'électrode de travail en tungstène (I<sub>A</sub>) et de l'oxydation de l'électrode de bismuth en bismuth (III) dans le cas de l'électrode de travail en bismuth liquide (I'<sub>A</sub>). A l'équilibre, la différence de potentiel  $\Delta E_{Li/Bi}$  entre les systèmes redox II<sub>c</sub> et II'<sub>c</sub> dépend du coefficient d'activité du lithium dans le bismuth et s'exprime selon la relation suivante :

$$\Delta E_{Li/Bi} = -\frac{2,3RT}{F} * \log x(Li)_{Bi} \gamma(Li)_{Bi} \quad (1)$$

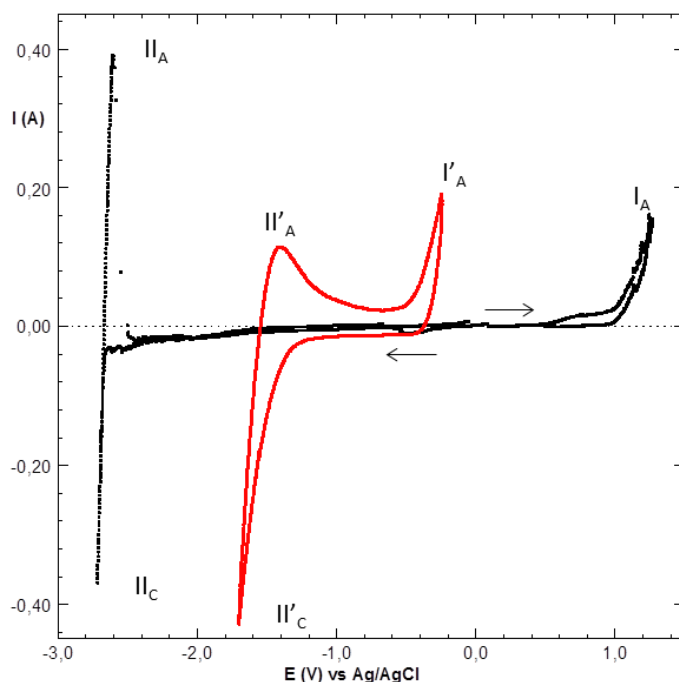


Figure III.1: Voltammogrammes cycliques obtenus dans le mélange LiCl-LiF (70-30 mol%) à 525°C et à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène (---) ( $S=0,35 \text{ cm}^2$ ) et de bismuth (---) ( $S=19,6 \text{ cm}^2$ ).

La réduction des ions lithium est observée sur tungstène à -2,59 V et l'oxydation des ions chlorure à  $+1,12 \pm 0,01 \text{ V}$  vs Ag/AgCl. L'intérêt majeur de l'utilisation du sel fondu LiCl-LiF est que, lors de l'expérience d'électrolyse, le seul élément susceptible de se réduire est le lithium, étant donné que le lithium est le seul cation présent dans le sel fondu. Dans ce cas, toute la charge passée pendant la coulométrie correspond à l'introduction du lithium. La quantité d'électricité que l'on mesure au cours de la coulométrie permet de suivre la quantité de lithium introduite dans le bismuth selon la relation suivante :

$$Q = N * F * z = I * t \quad (2)$$

Avec  $N$  qui représente le nombre de moles d'élément réduit,  $z$  le nombre d'électrons échangés et  $F$  la constante de Faraday.

Dans un sel fondu tel que LiCl-KCl, qui est constitué de deux cations métalliques, le potassium et le lithium sont introduits simultanément lors de l'électrolyse. Cette particularité est liée à l'utilisation d'une cathode liquide dans laquelle les métaux introduits sont solubilisés et n'ont pas une activité égale à 1. Dans ce cas, le rapport de teneur entre les deux métaux introduits dépend de la différence de leur potentiel de réduction.

## A.2 Composition des nappes métalliques liquides après électrolyses dans différents milieux

Le Tableau III.1 rassemble les résultats de l'analyse ICP-AES de plusieurs nappes de bismuth obtenues après des coulométries réalisées dans différents sels fondus. La connaissance des quantités de métaux électroréduits dans le métal liquide permet de déterminer la quantité d'électricité théorique à l'aide de la relation (2). En comparant cette valeur à la charge expérimentalement mesurée, on détermine le rendement faradique.

Sels fondus	Analyses ICP-AES (% mol)	Rendement (%)	E ou I appliqué
LiF-LiCl + ThF <sub>4</sub> *	Lithium 1,33 / Thorium 0,15	93,5	-1.6 V/Ref
LiF-LiCl**	Lithium 12,4 / 9,4 / 8,6	73,6 / 93,8 / 86,4	-0,5 / -0,4 / -0,4 A
LiF-ThF <sub>4</sub>	Lithium 0,17 / Thorium 0,04	93,3	-1,2 V/Ref
LiCl-KCl	Lithium 17,0 / Potassium 1,8	98,4	-0,4 A
LiCl-CaCl <sub>2</sub>	Lithium 1,63 / Calcium 0,55	93,7	-0,5 A
LiF-CaF <sub>2</sub> [8]	Lithium 6,1 / Calcium 5,2	95,0	-0,08 A

\* 0,060 mol/kg de ThF<sub>4</sub>

\*\* 3 expériences

Tableau III.1 : Rendement faradique et résultats de l'analyse ICP-AES de la nappe de bismuth liquide obtenue après différentes électrolyses réalisées dans plusieurs sels fondus.

Les résultats reportés dans le Tableau III.1 montrent que l'utilisation d'un sel fondu binaire conduit systématiquement à la réduction simultanée des cations constituant le sel. Cela signifie que le courant correspondant à la limite cathodique est donc égal à la somme des courants de réduction des deux cations métalliques.

Cette étude montre que la seule possibilité pour produire une nappe de Bi-Li pure et de composition pré-définie est d'utiliser le sel fondu LiCl-LiF.

### A.3 Détermination du coefficient d'activité dans le bismuth liquide

Lebedev [9] a compilé et calculé un grand nombre de coefficients d'activité d'éléments dans des métaux liquides variés. Néanmoins, il peut être intéressant de vouloir vérifier certaines de ces données qui sont des grandeurs nécessaires pour estimer l'efficacité d'extraction dans les étapes d'extraction réductrice. C'est le cas en particulier des coefficients d'activité du lithium et du thorium dans le bismuth.

Dans la littérature, deux méthodes sont décrites pour la détermination du coefficient d'activité d'un élément M dans un métal liquide, ML. La première méthode est le calcul par mesure de pression de vapeur. Pour un mélange de gaz parfait, l'expression de l'activité est donnée par :

$$a_i = \frac{x_i \cdot P}{P^0} \quad (3)$$

Avec  $x_i$  la fraction molaire de M dans le métal liquide,  $P$  la pression de vapeur en équilibre avec le liquide et  $P^0$  la pression de vapeur du métal liquide pur à la même température. La mesure de la pression saturante au-dessus de la solution permet de calculer le coefficient d'activité de l'élément M dans le métal liquide ML. La limite de cette technique est la difficulté à mesurer les faibles pressions.

La deuxième méthode consiste à réaliser une pile de concentration et à mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes, l'une constituée du métal pur M, l'autre constituée d'un métal liquide (ML) contenant une quantité donnée de l'élément M. Les deux électrodes sont introduites dans un électrolyte qui est constitué d'un sel fondu contenant le cation métallique dissout  $M^{n+}$ . Ainsi, le potentiel des deux électrodes est fixé par les systèmes redox  $M^{n+}/M$  et  $M^{n+}/M_{ML}$  (Figure III.3).

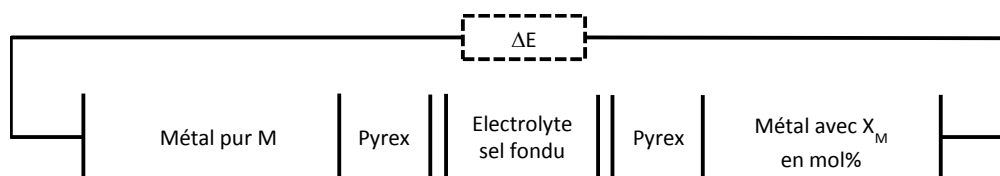


Figure III.2 : Schéma d'une pile de concentration mesurant la différence de potentiel entre deux électrodes.

La différence de potentiel est directement reliée au coefficient d'activité par la relation de Nernst :

$$\Delta E = -\frac{2,3RT}{nF} \log a_{M/ML} \quad (4)$$

Avec  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $\Delta E$  la différence de potentiel entre les deux électrodes et  $a_{M/ML}$  l'activité de l'élément M dans le métal liquide, ML.

L'électrode de métal liquide contenant l'élément M à une teneur définie peut être réalisée selon deux techniques différentes. La première consiste à fondre les deux éléments, le métal solvant et l'élément M à la fraction molaire désirée. La deuxième technique est de produire directement dans l'électrolyte l'électrode métallique liquide contenant M par électrolyse du sel fondu à un potentiel judicieusement choisi pour lequel la réduction de  $M^{n+}$  se produit. Cependant, contrairement à la première méthode, on risque ici de réduire simultanément à l'élément M des éléments non désirés ainsi que nous l'avons montré dans le Tableau III.1. Si on introduit pendant l'électrolyse des éléments autres que le cation  $M^{n+}$ , cela n'entraînera pas d'erreur sur la mesure du potentiel. Cependant, la quantité introduite de M dans le métal liquide sera erronée (surestimée) et on fera une erreur sur la valeur de la fraction molaire et donc sur le coefficient d'activité.

Dans le cadre de cette thèse, pour déterminer le coefficient d'activité du lithium dans le bismuth nous utilisons la courbe de variation du potentiel en fonction du temps enregistrée pendant l'électrolyse à courant imposé. La simulation de la variation du potentiel en fonction du temps est réalisée en utilisant la relation de Butler-Volmer et/ou la relation de Nernst (si le système est rapide).

Soit l'expression du courant faradique :

$$i = FS k_a [Li]_{Bi} - FS k_c [Li^+] \quad (3)$$

dans laquelle,  $S$  est la surface de l'électrode,  $k_a$  et  $k_c$  les constantes cinétiques de transfert de charge,  $[Li^+]$  et  $[Li]$  les concentrations respectives de  $Li^+$  dans le sel fondu et de Li dans le bismuth.

Les concentrations sont exprimées en fraction molaire afin d'être homogènes avec l'ensemble de l'étude. Dans ce cas, les constantes  $k_a$  et  $k_c$  sont exprimées en  $cm^{-2}.s^{-1}$ .

La fraction molaire de Li dans le bismuth varie au cours de l'électrolyse en fonction de la charge  $Q$  selon la relation :

$$x(Li)_{Bi} = \frac{n(Li)_{Bi}}{n(Bi)} = \frac{Q * MM_{Bi}}{F * m_{Bi}} \quad (4)$$

Dans cette expression,  $Q$  est la charge (C),  $MM_{Bi}$  la masse molaire de Bi,  $m_{Bi}$  la masse de bismuth utilisée lors de l'expérience et  $F$  la constante de Faraday. Dans le sel LiCl-LiF, la fraction molaire de  $Li^+$  est égale à 1. Par conséquent, en combinant les relations (3) et (4), on obtient :

$$i = FS k_a \frac{Q * MM_{Bi}}{F * m_{Bi}} - FS k_c \quad (5)$$

Sachant que :

$$Q = I * t \quad (6)$$

On obtient :

$$i = FS k_a \frac{i * t * MM_{Bi}}{F * m_{Bi}} - FS k_c \quad (7)$$

Ainsi on peut exprimer la fonction  $t$  selon :

$$t = \frac{i + FS k_c x (Li^+)}{S k_a i MM_{Bi}} * m_{Bi} \quad (8)$$

Avec :

$$k_c = k^0 \exp \left[ \frac{-\alpha F}{RT} * (E - E^{0*}) \right] \quad (9)$$

$$k_a = k^0 \exp \left[ \frac{(1-\alpha)F}{RT} * (E - E^{0*}) \right] \quad (10)$$

Dans ces expressions,  $k^0$  est la constante intrinsèque de transfert de charge,  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge,  $E$  le potentiel de l'électrode de bismuth et  $E^{0*}$  le potentiel standard apparent.

Le potentiel  $E^{0*}$  est défini par :

$$E_{Li/Bi} = E_{Li/Bi}^{0*} + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{1}{x_{(Li)Bi}} \quad (11)$$

Avec :

$$E_{Li/Bi}^{0*} = E_{Li}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a(LiCl)}{a(Cl^-)} - \frac{2,3RT}{F} \log \gamma(Li) \quad (12)$$

Pour s'affranchir du coefficient d'activité du chlorure de lithium et des ions chlorure (dans ce cas l'activité des ions chlorure n'est pas égale à 1 puisque nous avons un mélange LiCl-LiF), la valeur du potentiel standard apparent est exprimée en fonction de la valeur du potentiel de réduction du lithium sur une électrode de tungstène ( $E_{Li/W}$ ) :

$$E_{Li/W} = E_{Li}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a(LiCl)}{a(Li) a(Cl^-)} \quad (13)$$

Dans le cas de la réduction du lithium sur une électrode de tungstène le potentiel  $E^{0*}$  est défini par :

$$E_{Li/W}^{0*} = E_{Li}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a(LiCl)}{a(Cl^-)} \quad (14)$$

En égalisant les équations (12) et (13), le potentiel standard apparent du lithium sur bismuth s'écrit :

$$E_{Li/Bi}^{0*} = E_{Li/W} + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{1}{\gamma(Li)Bi} \quad (15)$$

L'équation du potentiel standard apparent (15) est introduit dans la relation (8). En prenant en compte les équations des deux constantes (9) et (10), l'équation du temps en fonction du potentiel devient :

$$t = \frac{i + FS k^0 \exp\left[\frac{-\alpha F}{RT} \left(E - (E_{Li/W} + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{1}{\gamma_{(Li)_{Bi}}})\right)\right] x_{(Li^+)}}{S k^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT} \left(E - (E_{Li/W} + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{1}{\gamma_{(Li)_{Bi}}})\right)\right] i_{MM_{Bi}}} * m_{Bi} \quad (16)$$

La simulation de la variation du potentiel expérimental  $E$  (----) (Figure III.3) en fonction du temps d'électrolyse à 525°C a été réalisée avec les paramètres suivants :

$$\log \gamma_{(Li)_{Bi}} = -4,53; k_{(Li)}^0 = 0,05; \alpha_{(Li)} = 0,8; x_{(Li^+)} = 1,0; m_{Bi} = 130 \text{ g};$$

$$E_{Li/W} = -2,59 \text{ V vs Ag/AgCl}; S_{Bi} = 19,60 \text{ cm}^2$$

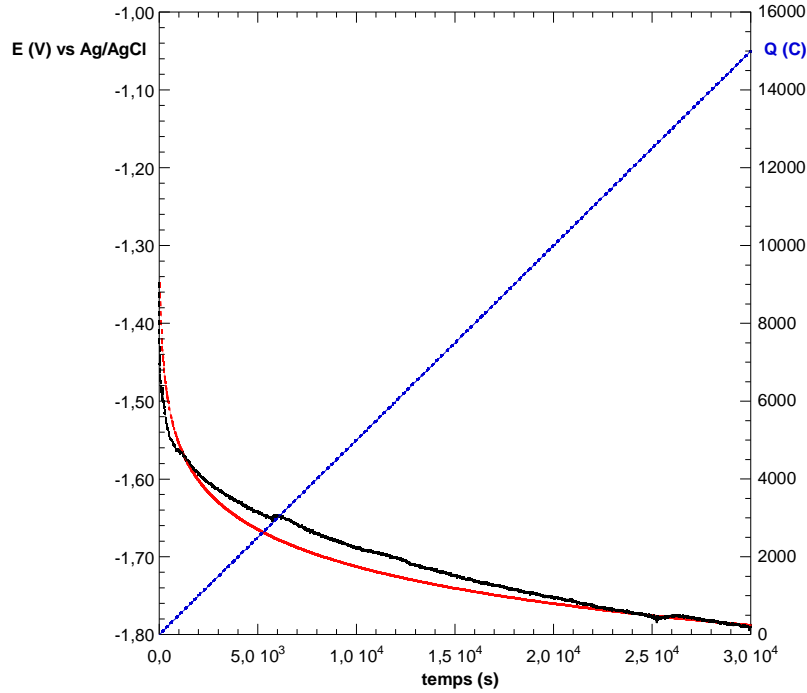


Figure III.3 : Variation du potentiel du bismuth liquide lors de l'électrolyse (----) pendant 8h15min à  $i=-0,50 \text{ A}$ , la courbe de simulation (---) et la variation de la quantité d'électricité (---) en fonction du temps.

Une autre méthode consiste à utiliser directement la relation de Nernst et à calculer la variation de  $E$  en fonction de la quantité de lithium introduit dans la nappe de bismuth (et donc en fonction du temps). Comme précédemment, on s'affranchit de l'activité de LiCl et des ions chlorure en considérant le potentiel de réduction de LiCl sur une électrode inerte. Les relations établies sont les suivantes :

$$E_{Li/Bi}^1 = E_{Li/Bi}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a_{(LiCl)}}{a_{(Li)_{Bi}}} \quad (17)$$

$$E_{Li/W}^2 = E_{Li/W}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log a_{(LiCl)} \quad (18)$$

Ainsi :

$$E_{Li/Bi}^1 - E_{Li/W}^2 = \frac{2,3RT}{F} \log \frac{1}{a_{(Li)_{Bi}}} \quad (19)$$

$$a_{(Li)_{Bi}} = x_{(Li)_{Bi}} * \gamma_{(Li)_{Bi}} \quad (20)$$

Et :

$$x(Li)_{Bi} = \frac{n(Li)_{Bi}}{n(Bi)} = \frac{Q \cdot MM_{Bi}}{F \cdot m_{Bi}} \quad (21)$$

La simulation de la variation du potentiel expérimental  $E$  (-----) (Figure III.4) en fonction du temps d'électrolyse à 525°C a été réalisée avec les paramètres suivants :

$$\log \gamma_{(Li)_{Bi}} = -4,43 ; m_{Bi} = 130 \text{ g} ; E_{Li/W}^2 = -2,59 \text{ V vs Ag/AgCl}$$

La courbe simulée est en bon accord avec la courbe expérimentale. La simulation a été réalisée à la fois avec les équations de Butler-Volmer et la relation de Nernst, ce qui montre que tout au long de l'électrolyse, le potentiel mesuré est proche du potentiel d'équilibre, ce qui caractérise un système ayant une cinétique rapide. Dans les deux cas, le coefficient d'activité déterminé pour le lithium dans le bismuth est identique à celui donné par Lebedev.

En effet, les travaux de Lebedev permettent de calculer  $\log \gamma_{(Li)_{Bi}}$  pour la température de travail (525°C) avec l'équation suivante définie entre 510 et 560°C [9,10] :

$$\log \gamma_{(Li)_{Bi}} = 0,33 - \frac{3854}{T(K)} \quad (20)$$

La valeur du coefficient d'activité à 525°C calculé avec les paramètres de Lebedev est :

$$\log \gamma_{(Li)_{Bi}} = -4,50$$

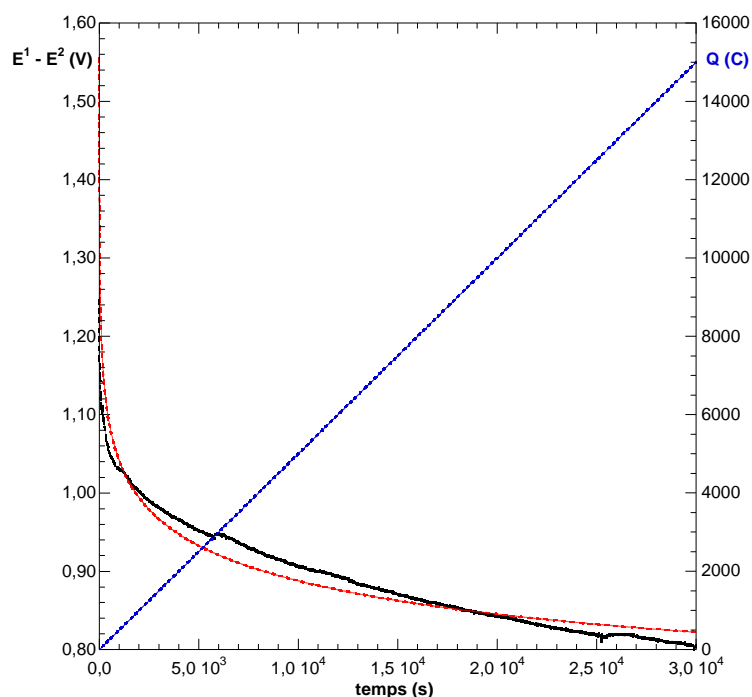


Figure III.4 ; Variation de la différence de potentiel du bismuth liquide et du potentiel sur tungstène lors de l'électrolyse (-----) pendant 8h15min à  $i = -0,50 \text{ A}$ , la courbe de simulation (-----) et la variation de la quantité d'électricité (----) en fonction du temps.

L'utilisation de cette technique aurait pu être développée pour déterminer d'autres coefficients d'activité, en particulier celui du thorium dans le bismuth.



Ces travaux sont actuellement en cours. Néanmoins, comme nous l'avons indiqué précédemment, l'insertion d'un élément seul dans la nappe de bismuth n'est possible que lorsqu'un seul cation métallique n'est présent dans le sel fondu. La simulation de courbes d'électrolyse lorsque deux éléments sont introduits simultanément dans la nappe de bismuth est beaucoup plus complexe. Quand les coulométries sont réalisées à courant imposé, on peut connaître les quantités relatives des deux éléments introduits en réalisant une analyse ICP-AES à la fin de l'électrolyse et ainsi déterminer la quantité d'électricité correspondant à chaque élément puis simuler la courbe  $E-t$  en supposant que le rapport en concentration des deux éléments introduits est le même pendant toute la durée de l'électrolyse. Cependant, si les systèmes ne sont pas rapides, la simulation nécessitera l'utilisation de la relation de Butler-Volmer. Dans ce cas, une étude électrochimique préliminaire sera nécessaire pour avoir une estimation des valeurs de  $k^0$  et  $\alpha$  pour chaque système électrochimique impliqué.

Pour une électrolyse réalisée à potentiel contrôlé, la connaissance en fin d'électrolyse des quantités introduites des deux éléments permet de simuler la variation du courant en fonction du temps en utilisant les relations de Butler Volmer ou en utilisant directement la relation de Nernst. Là encore, la relation de Nernst ne peut être utilisée que dans le cas d'un système rapide.

Cette approche pour déterminer les coefficients d'activité des éléments dans une nappe métallique liquide est encore à l'état d'ébauche et des études sont en cours pour valider ou non cette méthodologie.

#### A.4 Stabilité de la phase métallique bismuth-lithium

Avant de procéder à l'expérience d'extraction réductrice, il est important d'étudier la stabilité de la phase métallique bismuth-lithium préparée dans LiCl-LiF à 525°C. Cette étude consiste à évaluer la quantité de lithium susceptible d'être oxydé dans la phase saline. On se propose d'étudier la stabilité du métal liquide en enregistrant le potentiel à courant nul de la nappe métallique en fonction du temps. La stabilité de la phase métallique a été étudiée dans deux sels fondus. Le premier est LiCl-LiF (70-30 mol%), le sel fondu retenu pour l'étape de dés-extraction des lanthanides contenus dans la phase métallique bismuth-lithium. Le deuxième sel fondu est LiF-ThF<sub>4</sub> (80-20 mol%), le sel fondu caractéristique du combustible MSFR.

Le potentiel d'équilibre d'une nappe métallique de bismuth contenant 9,4 mol% de lithium (analysée par ICP-AES) introduite dans le sel fondu LiCl-LiF (70-30 mol%) a été enregistré en fonction du temps (Figure III.5). L'évolution du potentiel renseigne directement sur la stabilité du lithium dans le bismuth. En effet lors de la production de la phase métallique bismuth-lithium par électrolyse à courant imposé, le potentiel se stabilise entre -1,75 et -1,85 V vs Ag/AgCl selon le courant imposé. La réduction de Li<sup>+</sup> en Li<sub>Bi</sub> ayant une cinétique rapide, le potentiel d'équilibre de la nappe métallique après électrolyse est comparable au potentiel d'électrolyse. La valeur du potentiel initial est de -1,80 V vs Ag/AgCl. On observe sur la Figure III.5 une augmentation du potentiel de la phase métallique bismuth-lithium. Après 72 heures de contact, la phase métallique est extraite de la solution saline et analysée par ICP-AES.

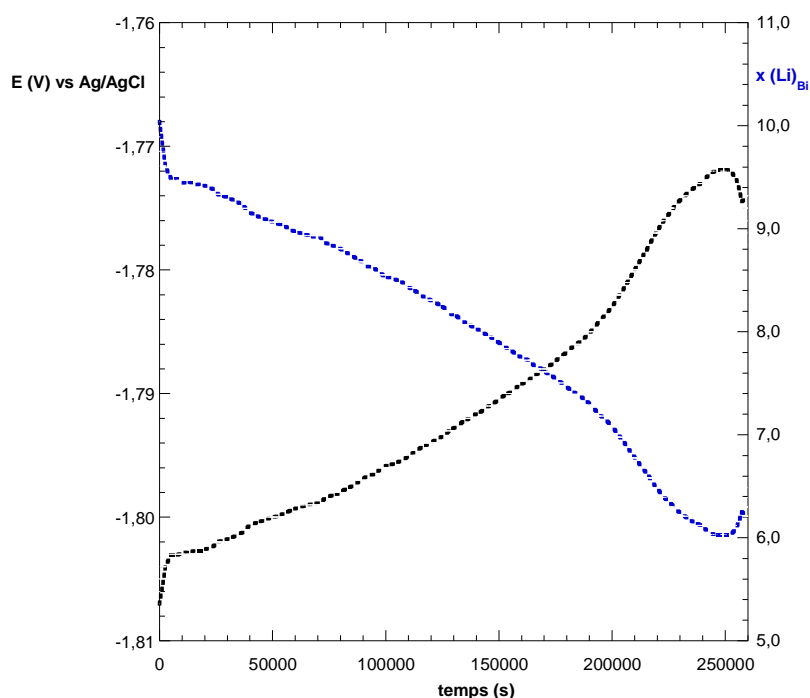


Figure III.5 : Mesure du potentiel d'équilibre d'une électrode ( $S=3,14 \text{ cm}^2$ ) de Bi-Li (9,4 mol%) dans LiCl-LiF (70-30 mol%) à  $525^\circ\text{C}$  (-----) et la fraction molaire de lithium calculée en utilisant la relation (21) (-----).

La différence de potentiel entre le point initial et après 72h de mise en contact est de 0,03 V. La fraction molaire de lithium après 72h de mise en contact a été analysée par ICP-AES et on détermine une fraction molaire de 6,8 mol%. Ainsi l'augmentation du potentiel de la phase métallique est liée à la diminution de la teneur en lithium dans la phase métallique de bismuth. En utilisant la relation de Nernst (21), on peut calculer la teneur en lithium dans la nappe de bismuth à partir de la mesure du potentiel en fonction du temps, la courbe calculée est donnée Figure III.5. Après 72 heures, la fraction molaire de lithium dans le bismuth calculée est de 6,3 mol%, ce qui est en accord avec le résultat de l'analyse ICP-AES.

$$E_{Li/Bi}^2 - E_{Li/Bi}^1 = \frac{2,3RT}{F} \log \frac{x_1 (Li)_{Bi}}{x_2 (Li)_{Bi}} \quad (21)$$

Dans ces expressions,  $E_{Li/Bi}^1$  est le potentiel à  $t=0$ ,  $E_{Li/Bi}^2$  est le potentiel à  $t=i$ ,  $x_1$  est la fraction molaire de lithium au sein du bismuth à  $t=0$  et  $x_2$  est la fraction molaire de lithium au sein du bismuth à  $t=i$ .

La même expérience a été réalisée dans le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> (80-20 mol%) avec une nappe métallique de bismuth contenant 9,8 mol% de lithium.

La Figure III.6 présente la variation du potentiel de la nappe métallique en fonction du temps. On constate que la variation dans LiF-ThF<sub>4</sub> est très différente de celle observée dans LiCl-LiF. En effet, pendant environ 4 heures, le potentiel reste constant à environ -1,42 V vs AgCl/Ag.

Après 4 heures, le potentiel augmente pour atteindre un second palier à un potentiel égal à -1.14 V. Une analyse ICP-AES d'un prélèvement à chaud de la nappe de bismuth métallique à la fin de l'expérience montre que la nappe ne contient que du bismuth.

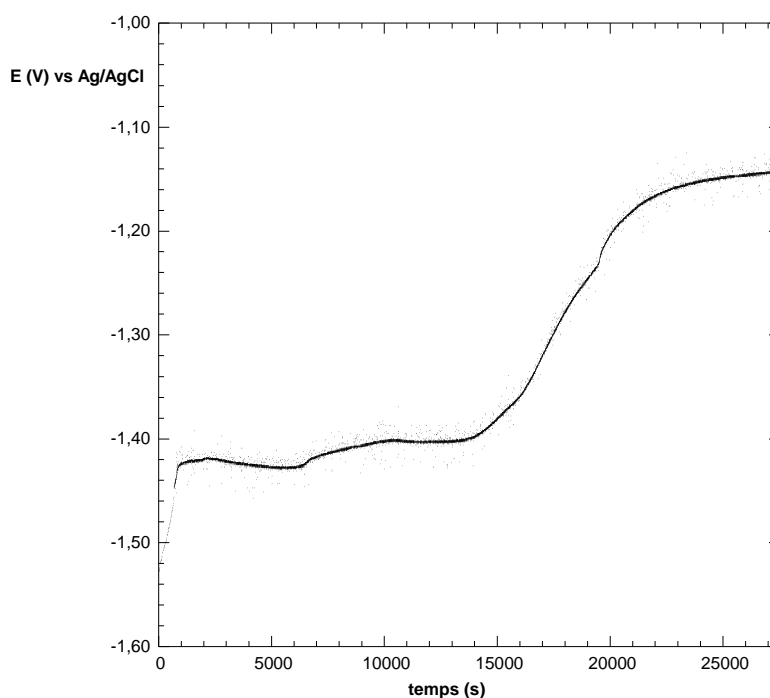


Figure III.6 : Mesure du potentiel d'équilibre d'une électrode ( $S=3,14 \text{ cm}^2$ ) de Bi-Li (10 mol%) dans LiF-ThF<sub>4</sub> (80-20 mol%) à 650°C.

Pendant la première partie de l'expérience, on suppose qu'une réaction se produit entre le lithium dans la nappe métallique et ThF<sub>4</sub> dans le sel fondu selon laquelle :



La solubilité du thorium dans Bi-Li est égale à  $5 \cdot 10^{-3}$  (en fraction molaire) dans une nappe contenant 8 mol% de lithium [11]. Si on suppose que la totalité du lithium présent dans la nappe de bismuth est consommée par la réaction (22), on introduit 2,45 mol% de thorium, ce qui est impossible compte tenu de sa solubilité. Donc, soit le lithium est oxydé par le sel dont le potentiel libre mesuré sur bismuth est proche de -0,40 V vs AgCl/Ag (Figure III.7), soit le thorium est extrait dans le bismuth avec lequel il forme un alliage solide Th<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub> qui est le composé le plus probable si on considère le diagramme de phase Bi-Th [5,12] (Figure III.14). Le thorium serait donc extrait dans la nappe de bismuth par réaction chimique avec le lithium métallique et dès que sa solubilité est atteinte, il précipite sous forme d'un composé solide défini avec le bismuth. On aurait la réaction suivante :



Après 4 heures, on observe une augmentation du potentiel. On suppose alors que tout le lithium contenu dans la nappe de bismuth a été oxydé. Le potentiel mesuré sur le premier palier correspond probablement à la réaction chimique (22) puis après épuisement du lithium, le potentiel évolue vers le potentiel du système ThF<sub>4</sub>/Th<sub>Bi</sub> (solubilité de Th<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>).

Afin de valider ces hypothèses, d'autres expériences doivent être réalisées, telle que l'étude de l'influence de la teneur en lithium de la nappe de Bi-Li sur l'évolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps. Des expériences sont également programmées pour étudier par Microscopie Electronique à Balayage et analyse EDS une coupe du bismuth avant et après plusieurs périodes d'immersion dans LiF-ThF<sub>4</sub> afin d'observer (ou non) la formation d'un intermétallique Bi-Th.

## B. Extraction du néodyme et de l'uranium dans le sel combustible par extraction réductrice

Des essais d'extraction réductrice dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) ont été réalisés avec deux éléments, l'uranium et le néodyme. L'uranium est choisi pour simuler les actinides mineurs et le néodyme pour simuler les lanthanides. Nous avons dans un premier temps étudié l'extraction de l'uranium et du néodyme en fonction du temps et de manière séparée. Dans un second temps, nous avons étudié la co-extraction des deux éléments. Enfin, nous avons regardé l'influence du nombre d'étages sur le rendement d'extraction ces deux éléments.

Avant de réaliser les expériences d'extraction réductrice de l'uranium et du néodyme dans le sel combustible, le comportement électrochimique de ces deux éléments a été étudié dans LiF-ThF<sub>4</sub>.

Au préalable une étude thermodynamique des systèmes redox du lithium, thorium, uranium et néodyme a été réalisée. Le Tableau III.2 répertorie les valeurs de potentiels calculés en tenant compte des coefficients d'activité de chaque élément et de l'activité des ions fluorure calculés dans le Chapitre II.

Couple redox	$E^0$ vs F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	$\log \gamma (MF_x)$	$\log \gamma (M)_{Bi}$	$E_{Theo}$ vs F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>		$E_{Theo}$ vs AgCl/Ag	
				Mo	Bi	Mo	Bi
Th(IV)/Th	-4,76	-1,80	-7,18	-4,30	-3,99	-1,74	-1,43
Li(I)/Li	-5,52	-0,50 <sup>4</sup>	-4,08	-5,07	-4,36	-2,50	-1,80
Nd(III)/Nd <sup>2</sup>	-5,06	-2,70 <sup>1</sup>	-10,78	-4,87	-4,25	-2,31	-1,68
U(IV)/U(III) <sup>3</sup>	-3,63	-2,60/-0,19		-3,49		-0,93	
U(III)/U <sup>3</sup>	-4,51	-0,19	-3,93	-4,12	-3,90	-1,56	-1,33
U(IV)/U <sup>3</sup>	-4,29	-2,60	-3,93	-3,97	-3,80	-1,40	-1,23

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des potentiels calculés par la relation de Nernst dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C sur une électrode inerte (Mo) et une électrode liquide (Bi). <sup>1</sup> à 480°C, <sup>2</sup>  $x \text{ Nd(III)} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ , <sup>3</sup>  $x \text{ U(IV)} = x \text{ U(III)} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ , <sup>4</sup> valeurs hypothétiques.

### B.1 Comportement électrochimique de l'uranium et du néodyme dans LiF-ThF<sub>4</sub>

La Figure III.7 présente un voltammogramme cyclique enregistré dans l'eutectique LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C. La fenêtre électrochimique de l'électrolyte s'étend sur  $4,61 \pm 0,01$  V, cette différence de potentiel étant mesurée entre la réduction de ThF<sub>4</sub> observée sur une électrode inerte de molybdène (II<sub>A</sub>-II<sub>C</sub>) et l'oxydation de l'or (I<sub>A</sub>) observée sur une électrode d'or. La limite cathodique est définie par la réduction du thorium (IV) en thorium comme le montre le calcul thermodynamique du Tableau III.2. Afin de confirmer la limite cathodique définie par la réduction du thorium (IV), une expérience d'électrodépôt du thorium sur une plaque de tungstène a été réalisée. La Figure III.8 montre l'analyse par diffraction des Rayons X de la plaque après application d'un courant de -0,2 A pendant 30 min.

Lors du balayage des potentiels du côté anodique, l'oxydation des ions oxydes (O<sub>A</sub>) est observée 0,55 V avant l'oxydation de l'électrode d'or. Ce qui montre que des ions oxyde sont présents dans le sel malgré les précautions mises en œuvre pendant la fusion du sel.

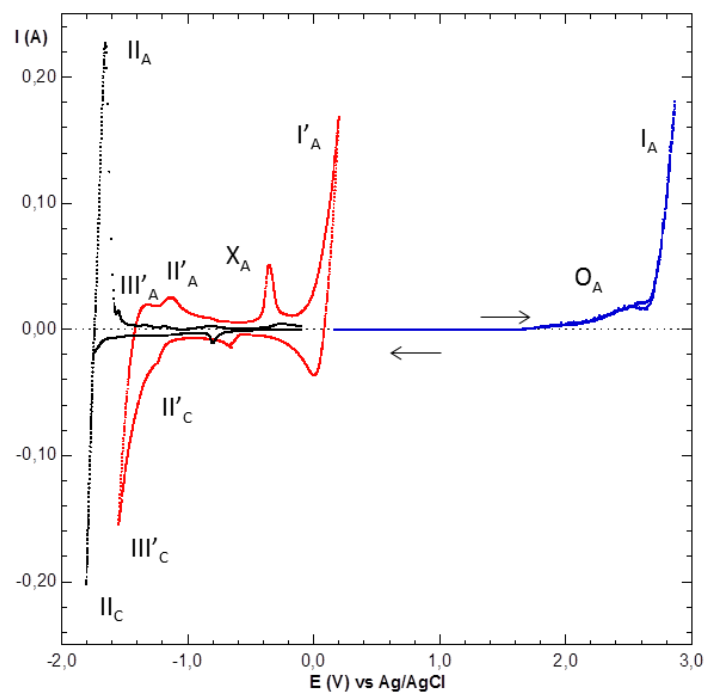


Figure III.7 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) à 600°C et à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de molybdène (-----), d'or (----) (S=0,35 cm<sup>2</sup>) et de bismuth (---) (S=19,6 cm<sup>2</sup>).

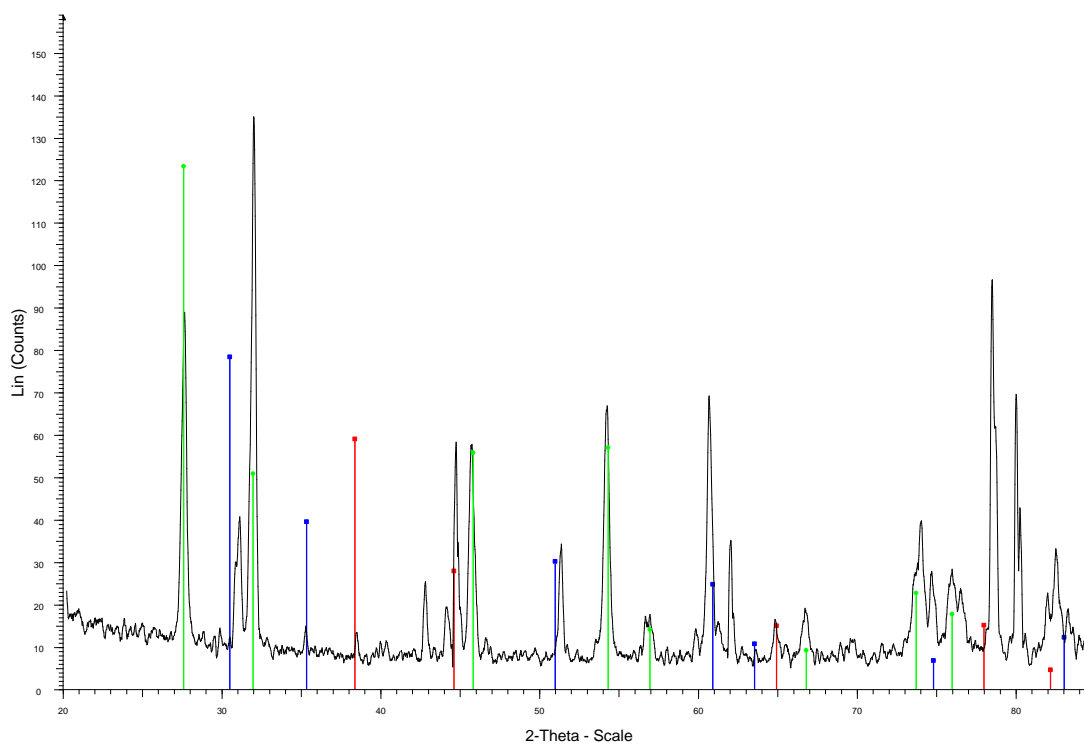


Figure III.8 : Diagramme de diffraction X du dépôt de thorium sur une plaque de tungstène réalisé dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%). (—) ThO<sub>2</sub>, (—) Th, (—) W.

Le domaine d'électroactivité du sel fondu enregistré sur une électrode de bismuth liquide est de  $1,61 \pm 0,01$  V. Le calcul thermodynamique montre une différence de potentiel de 0,37 V entre la réduction du thorium et du lithium. Or l'enregistrement du voltammogramme montre une différence de potentiel entre les pics  $\text{III}'_C$  et  $\text{II}'_C$  de 0,35 V. Par conséquent, la limite cathodique ( $\text{III}'_C$ ) peut être attribuée à la réduction du lithium (I) en lithium métal dans la nappe de bismuth et le pic  $\text{II}'_C$  à la réduction du thorium (IV) en thorium dans le bismuth. Un système redox apparait également vers -0,50 V vs AgCl/Ag ( $X_A$ ) qui pourrait être attribué à la formation d'un alliage Th-Bi comme nous l'avons supposé dans le paragraphe précédent.

L'addition de  $0,01 \text{ mol.kg}^{-1}$  de néodyme sous forme de  $\text{NdF}_3$ , n'a provoqué aucune modification des voltammogrammes enregistrés dans la fenêtre électrochimique du sel fondu,  $\text{LiF-ThF}_4$ . Comme indiqué dans le Tableau III.2, le potentiel de réduction du thorium est de -4,30 V vs  $\text{F}_2/\text{F}^-$  et celui du néodyme de -4,87 V vs  $\text{F}_2/\text{F}^-$ , on ne peut donc pas atteindre la réduction de  $\text{Nd(III)}$ . Au contraire, après introduction de  $0,02 \text{ mol.kg}^{-1}$  de fluorure d'uranium ( $\text{UF}_4$ ) dans le sel  $\text{LiF-ThF}_4$ , deux systèmes redox sont observés sur les voltammogrammes (Figure III.9). Le premier système redox,  $\text{I}_A$ - $\text{I}_C$  est caractéristique d'un système soluble/soluble et est attribué au système redox  $\text{UF}_4/\text{UF}_3$ . Le potentiel expérimental de réduction de l'uranium (IV) en uranium (III) est de  $-1,11 \pm 0,01$  V vs Ag/AgCl. Le deuxième système redox,  $\text{II}_A$ - $\text{II}_C$  a une allure caractéristique d'un système soluble/solide et est attribué au système redox  $\text{UF}_3/\text{U}$ . Le potentiel expérimental de réduction de l'uranium (III) en uranium métal est de  $-1,78 \pm 0,01$  V vs Ag/AgCl.

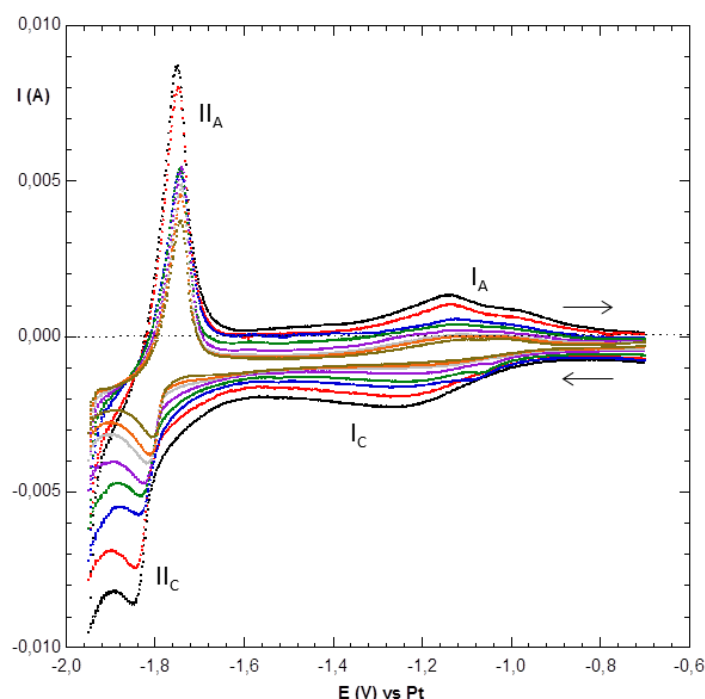


Figure III.9 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange  $\text{LiF-ThF}_4$  (76-24 mol%) à  $600^\circ\text{C}$  en présence d' $\text{UF}_4$  ( $0,02 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) et une vitesse de balayage de : (-----) 200 mV/s, (---) 150 mV/s, (---) 100 mV/s, (---) 80 mV/s, (---) 50 mV/s, (---) 30 mV/s, (---) 20 mV/s, (---) 10 mV/s sur une électrode de travail de molybdène ( $S=0,38 \text{ cm}^2$ ).

La différence de potentiel entre les deux systèmes redox de l'uranium est de 0,665 V. Cette différence de potentiel est en accord avec celle mesurée par Afonichkin [12] de 0,625 V entre les deux systèmes de l'uranium dans le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> (77-23 mol%) à 800°C [12]. De plus, le calcul théorique de la différence de potentiel entre les deux systèmes redox de l'uranium est de 0,630 V (Tableau III.2).

Le voltammogramme enregistré sur une électrode de travail de bismuth liquide dans LiF-ThF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub> n'apporte aucune information supplémentaire. Aucun système redox caractéristique de la réduction de l'uranium sur bismuth n'est observé dans ces conditions.

Cet ensemble de mesures expérimentales en parfait accord avec les calculs de potentiels théoriques réalisés à partir des grandeurs de solvation déterminées dans le chapitre II permet de valider les méthodologies retenues et les hypothèses faites.

## B.2 Etude de l'extraction de l'uranium et du néodyme

Le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> (100 g) contenant 0,005 mol.kg<sup>-1</sup> d'uranium sous forme d'UF<sub>4</sub> est mis en contact avec la phase métallique (87,3 g) contenant 8,7 mol% de lithium. Le rapport du nombre de mole du sel fondu sur le nombre de mole de la phase métallique est de 2,6. Plusieurs prélèvements de la phase métallique ont été réalisés au cours du temps. L'analyse de la phase métallique prélevée est réalisée par ICP-AES selon le protocole décrit dans l'annexe technique a permis de mesurer la quantité d'uranium ayant été extraite dans la phase métallique selon la réaction suivante :



Le résultat obtenu est présenté sous la forme de la variation du rendement d'extraction de l'uranium (Figure III.10). On observe que le rendement augmente en fonction du temps et atteint un plateau après environ 2 heures de mise en contact. La valeur du rendement atteint au niveau du plateau est de 14% d'uranium extrait.

Une expérience identique a été réalisée avec du fluorure de néodyme dans la phase saline. Le néodyme introduit est sous la forme de NdF<sub>3</sub> (0,005 mol.kg<sup>-1</sup>).

La réaction redox d'extraction du néodyme est la suivante :



Des prélèvements effectués régulièrement permettent de représenter la variation du rendement d'extraction du néodyme (Figure III.10) en fonction du temps. Comme dans le cas de l'uranium, on observe que le rendement augmente avec le temps de contact pour atteindre une valeur maximale beaucoup plus petite que celle mesurée pour l'uranium. La valeur du rendement maximum d'extraction du néodyme atteint est de 0,8%.

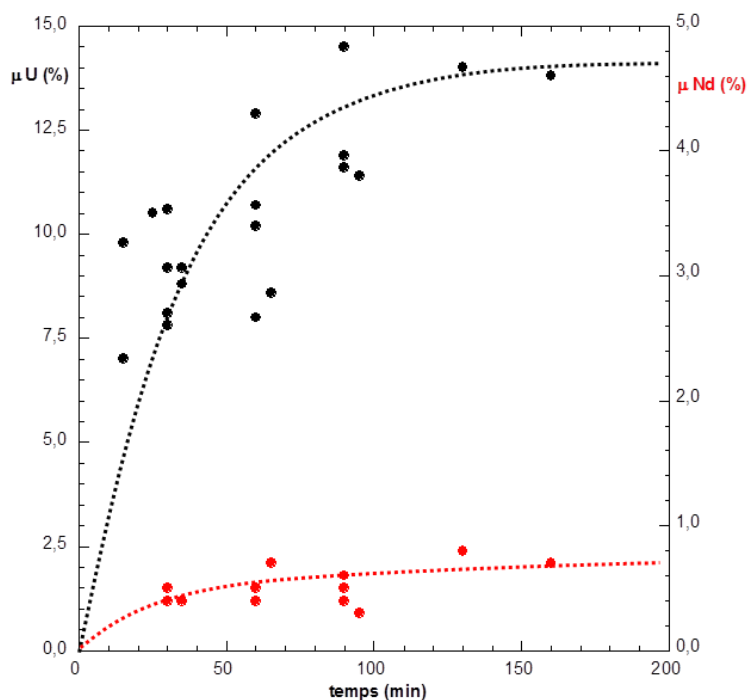


Figure III.10 : Rendements d'extraction de l'uranium (●) et du néodyme (●) déterminés par analyse de la nappe de Bi-Li prélevée en fonction du temps de mise en contact dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) contenant UF<sub>4</sub> ou NdF<sub>3</sub>.

### B.3 Co-extraction de l'uranium et du néodyme

Après avoir évalué la valeur du rendement d'extraction de l'uranium et du néodyme dans le combustible liquide par extraction réductrice, nous avons étudié la co-extraction des deux métaux. Le but est de regarder si l'extraction simultanée de plusieurs éléments a une influence sur le rendement d'extraction de chacun des éléments pris séparément.

Un sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> (90 g) contenant 0,02 mol.kg<sup>-1</sup> d'uranium sous forme d'UF<sub>4</sub> et 0,01 mol.kg<sup>-1</sup> de néodyme sous forme de NdF<sub>3</sub> est mis en contact avec une phase métallique (42,3 g) contenant 10,0 mol% de lithium. Le rapport du nombre de mole du sel fondu sur le nombre de mole de la phase métallique est de 5,0. Comme précédemment, des prélèvements de la phase métallique sont régulièrement réalisés afin d'évaluer l'efficacité d'extraction au cours du temps.

La Figure III.11 présente les résultats obtenus pour le calcul du rendement d'extraction de l'uranium et du néodyme. On observe une évolution du rendement en fonction du temps identique que les éléments soient extraits de manière isolée ou simultanément. Le rendement d'extraction est compris entre 12 et 14% pour l'uranium et entre 0,6 et 0,8% pour le néodyme.



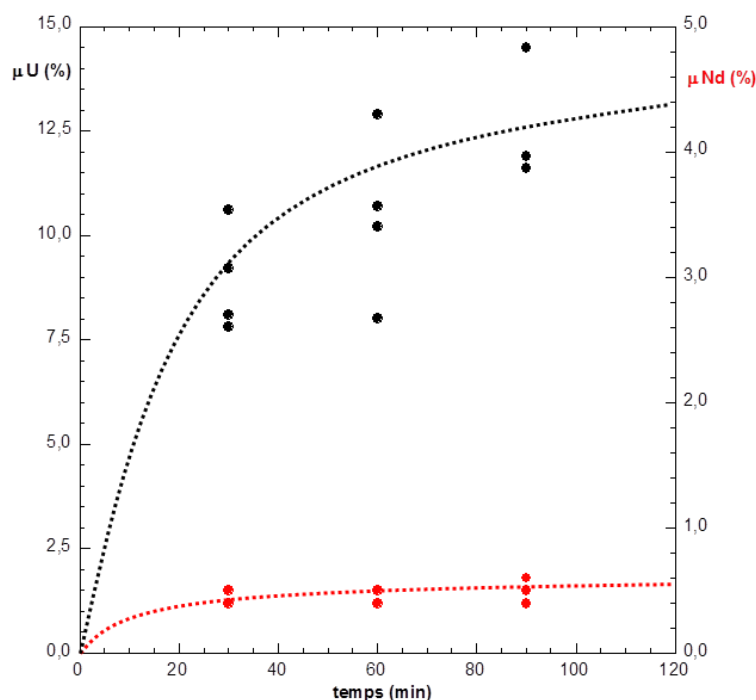


Figure III.11 : Rendements d'extraction mesurés lors de la co-extraction de l'uranium (●) et du néodyme (●) en fonction du temps de mise en contact avec LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) contenant UF<sub>4</sub> et NdF<sub>3</sub>.

#### B.4 Extraction de l'uranium et du néodyme par étages successifs

Afin d'améliorer le rendement d'extraction, nous avons réalisé une extraction à 4 étages. Le principe est de mettre en contact le sel fondu contenant les éléments à extraire avec une nappe de Bi-Li pendant un temps donné, ici de 90 minutes. Après ces 90 minutes, la totalité du métal liquide est retiré du sel fondu et une phase métallique fraîche de Bi-Li est introduite dans le sel fondu. Après 90 minutes de contact, le métal est retiré et une nouvelle phase métallique est introduite et ainsi de suite.

L'expérience est réalisée dans le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> (90 g) contenant 0,02 mol.kg<sup>-1</sup> d'uranium sous forme d'UF<sub>4</sub> et 0,01 mol.kg<sup>-1</sup> de néodyme sous forme NdF<sub>3</sub>. La composition du métal liquide dans cette expérience est Bi-Li 10,0 mol%. La masse introduite de métal est de 42,3 g. Le rapport du nombre de mole du sel fondu sur le nombre de mole de la phase métallique est de 5,0. Quatre étages d'extraction ont été réalisés. La Figure III.12 présente les résultats des analyses réalisées sur le métal retiré après chaque étage. L'efficacité du rendement augmente de façon linéaire dans le cas de l'uranium et du néodyme. Le rendement d'extraction atteint après 4 étages est de 43,7% et 2,0% pour l'uranium et le néodyme respectivement.

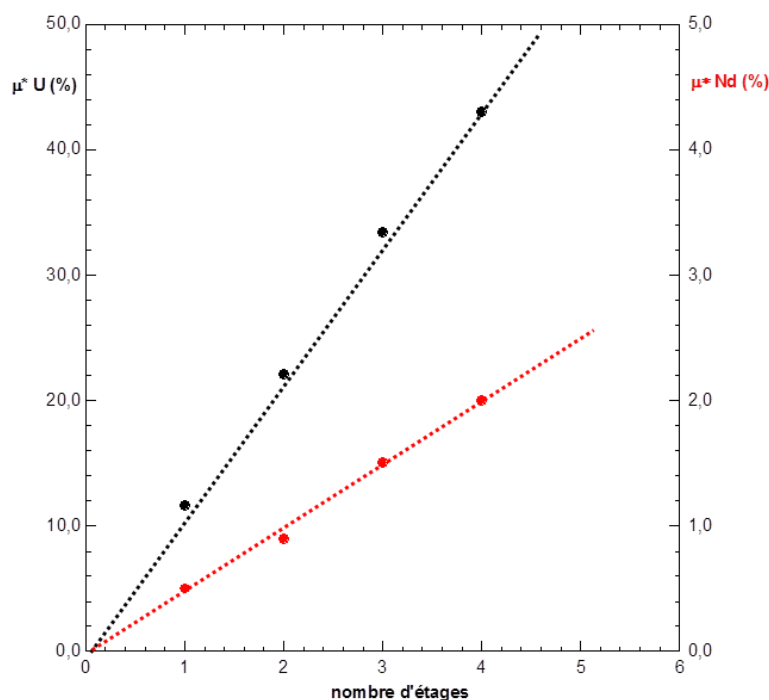


Figure III.12 : Rendements d'extraction cumulés de l'uranium (●) et du néodyme (●) en fonction du nombre d'étages d'extraction.

Les trois expériences d'extraction réductrice réalisées montrent un rendement d'extraction faible notamment pour le néodyme. Par ailleurs, les résultats obtenus montrent que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. En effet, d'après le modèle thermodynamique (Chapitre I) une modification du rapport  $n_{SF}/n_{ML}$  (du nombre de moles du sel fondu sur le nombre de mole de la phase métallique) doit entraîner une modification de la valeur de l'efficacité d'extraction. En modifiant le rapport de 1,6 à 5,0, l'efficacité d'extraction doit être réduite d'un facteur 3. Les résultats obtenus en comparant l'efficacité pour un rapport de 1,6 et de 5,0 ne présentent pas de réduction d'un facteur 3 (Tableau III.3) mais plutôt des efficacités équivalentes qui montrent par ailleurs, une très bonne reproductibilité dans les résultats. Ces faibles rendements d'extraction pourraient être expliqués par le fait que la réaction d'extraction n'est pas gouvernée par un équilibre thermodynamique mais plus probablement par une étape cinétique lente qui entraîne un blocage de l'extraction.

$\frac{n(MS)}{n(ML)}$	$\mu U$ (%)	$\mu Nd$ (%)
1,2	14,0	0,8
5	13,7	0,7
	43,7	2,0

Tableau III.3 : Rendements d'extraction de l'uranium (●) et du néodyme (●) en fonction du rapport du nombre de moles du sel fondu sur le nombre de moles de la phase métallique. 1 : rendement de première étape et Tot : rendement d'extraction cumulé sur les 4 étages.

Un autre point qui peut limiter l'extraction est le fait que toutes les expériences sont réalisées sans agitation manuelle ou mécanique. La mise en œuvre d'un système d'agitation devrait permettre d'augmenter la diffusion des éléments métalliques dans le métal liquide.

Lemort [14] a étudié l'influence de l'agitation sur la cinétique d'extraction dans les sels fluorures et montre que, dans son cas, l'extraction était limitée par la formation d'une couche métallique à la surface Bi-Sel. La solubilité peut être également un frein à l'extraction. Moriyama [15] a étudié l'extraction sur bismuth liquide et a déduit que le rendement d'extraction peut être limité par la solubilité de l'élément M dans le bismuth.

Le troisième point concerne la formation de composés intermétalliques entre le thorium et le bismuth. En effet, dans toutes les analyses, nous avons observé la présence de thorium. La Figure III.13 présente le diagramme de phase du thorium-bismuth [16]. Dans la littérature sept différents composés bismuth-thorium sont répertoriés [16]. La réaction redox lors de l'extraction réductrice provoque la réduction du thorium (IV) en solution au sein de la phase métallique. Une expérience menée par Vavilov [17] a montré la formation d'un composé cubique ThBi après déposition électrolytique de thorium dans le sel fondu NaCl-KCl (50-50 mol%) sur une électrode de bismuth à 700°C. Vavilov a également observé la formation de Th<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>. L'interprétation que donne Vavilov à ses résultats est que l'électroréduction de thorium sur bismuth suit plusieurs étapes réactionnelles. Lors de la première, le thorium (IV) est réduit sur l'électrode de bismuth jusqu'à atteindre la saturation. Dans une seconde étape qui correspond à un saut de potentiel, il y a formation d'un mélange de Th<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub> et ThBi. Enfin, Dahlke [18] a observé par diffraction X la formation d'un composé ThBi par dégradation thermique de Th<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>.

Ces résultats sont en bon accord avec les observations et les interprétations données dans le paragraphe précédent lors de l'étude de la stabilité de la nappe métallique Bi-Li dans LiF-ThF<sub>4</sub> (Figure III.6). Il est également clair qu'une étude plus approfondie du comportement du thorium dans les nappes de bismuth lithié doit être réalisée en couplant mesures électrochimiques et analyses post-immersion (par MEB, EDS et Diffraction des rayons X) des nappes métalliques dans le sel LiF-ThF<sub>4</sub>.

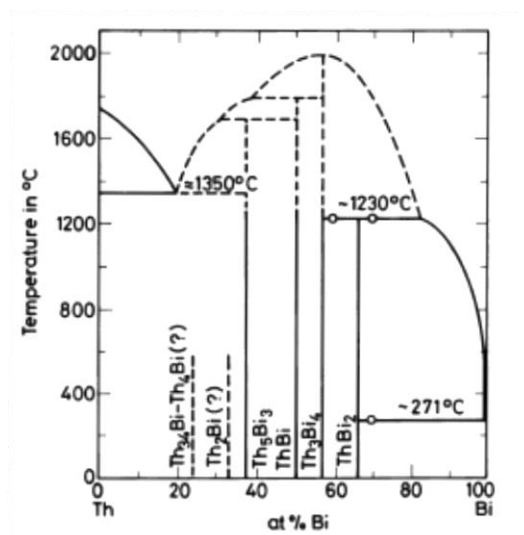


Figure III.13 : Diagramme de phase du système binaire thorium-bismuth [19].

### C. Extraction du néodyme et de l'uranium dans le sel combustible par électrolyse

L'extraction réductrice du néodyme et de l'uranium par une phase métallique de bismuth contenant du lithium montre des efficacités d'extraction faibles. Une autre voie d'extraction a été étudiée qui est basée sur la réduction directe de l'élément à extraire par électrolyse.

L'extraction par électrolyse présente l'avantage de contrôler la quantité de l'élément extrait, en contrôlant la quantité d'électricité qui est directement proportionnelle au nombre de moles introduites. Le principal inconvénient est que tous les éléments y compris le lithium sont réduits simultanément dans la phase métallique. Néanmoins, il était intéressant de pouvoir comparer les efficacités d'extraction pouvant être atteintes par voie chimique et électrochimique.

Deux séries d'électrolyses ont été réalisées sur une électrode de bismuth pur. La première dans le sel fondu  $\text{LiF-ThF}_4$  (76-24 mol%) et la seconde dans le sel fondu  $\text{LiF-ThF}_4\text{-NdF}_3$  (0,1 mol%). Ces électrolyses ont été réalisées à courant imposé et une à potentiel imposé pendant des temps variables. La mesure du potentiel (ou du courant) est réalisée pendant l'électrolyse. Les courbes enregistrées sont données Figure III.14.

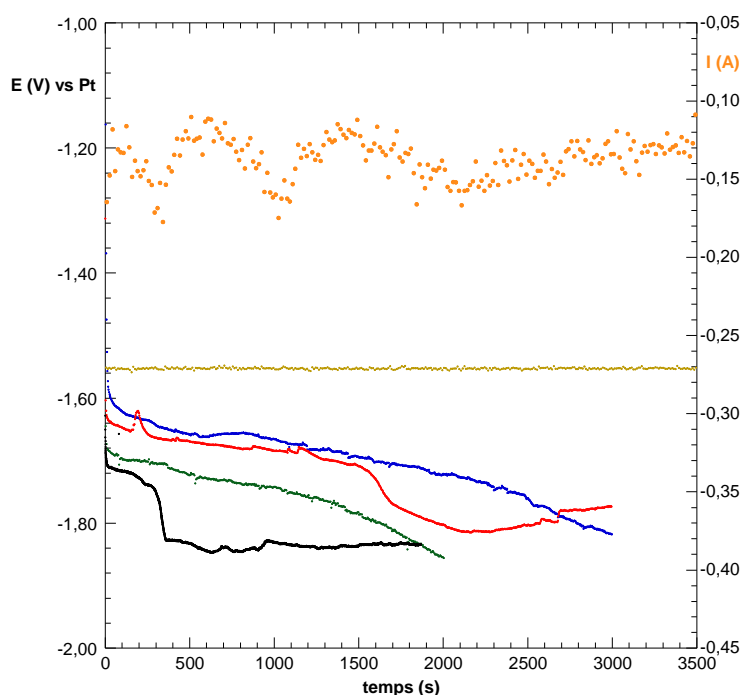


Figure III.14 : Enregistrement du potentiel en fonction du temps pendant les électrolyses dans  $\text{LiF-ThF}_4$  (76-24 mol%) à -0,3 A (-----) et -0,2 A (-.-.-) et en présence de  $\text{NdF}_3$  (0,1 mol%) à -0,3 A (---), -0,2 A (-.-.-) et -1,55 V (-----) associé à -0,13 A (-.-.-) réalisées à 600°C sur une électrode de Bi liquide ( $S = 19,6 \text{ cm}^2$ ).

Les courbes enregistrées montrent un premier plateau de potentiel puis une évolution vers des potentiels plus cathodiques. Si on compare les courbes obtenues à -0,2 et -0,3 A, le temps de stabilisation sur le palier est plus long pour les petits courants.

Après électrolyse, les nappes métalliques sont analysées et les teneurs en Li, Th et Nd déterminées. Le Tableau III.4 présente l'ensemble des résultats obtenus.

Sels fondus	I (A) ou E (V) imposé	Q (C)	I (A) ou E (V) mesuré	Résultats ICP-AES		
				n (Li) mmol	n (Th) mmol	n (Nd) mmol
LiF-ThF <sub>4</sub>	-0,3 A	560	-1,84 V	4,68	0,28	
	-0,2 A	600	-1,77 V	4,97	0,31	
LiF-ThF <sub>4</sub> -NdF <sub>3</sub>	-0,3 A	585	-1,85 V	4,65	0,34	0,020
	-0,2 A	600	-1,81 V	4,87	0,33	0,015
	-1,55 V	500	-0,13 A	4,12	0,25	0,014

Tableau III.4 : Résultats des analyses ICP-AES obtenues sur les nappes de bismuth après plusieurs électrolyses.

Ces résultats montrent que le rendement faradique est proche de 100%. On observe également que les teneurs en Li et Th sont assez reproductibles puisque la quantité d'électricité est presque équivalente dans toutes les expériences.

Connaissant les quantités d'éléments réduits dans la nappe de bismuth, il est possible d'en déduire la quantité d'électricité correspondant à chaque élément et de calculer à partir de cette valeur la répartition du courant entre les deux ou trois éléments. Connaissant la valeur du potentiel pendant l'électrolyse, il est ensuite possible de tracer la courbe courant-potentiel pour chaque élément.

Ces résultats sont présentés dans le Tableau III.5 et sur la Figure III.15.

Sels fondus	E (V)	i (Li)	i (Th)	i (Nd)
LiF-ThF <sub>4</sub>	-1,84 V	-0,24	-0,058	
	-1,77 V	-0,16	-0,040	
	-1,85 V	-0,23	-0,067	-3,0.10 <sup>-3</sup>
LiF-ThF <sub>4</sub> -NdF <sub>3</sub>	-1,81 V	-0,16	-0,042	-1,4.10 <sup>-3</sup>
	-1,55 V	-0,10	-0,025	-1,1.10 <sup>-3</sup>

Tableau III.5 : Répartition du courant entre les trois éléments.

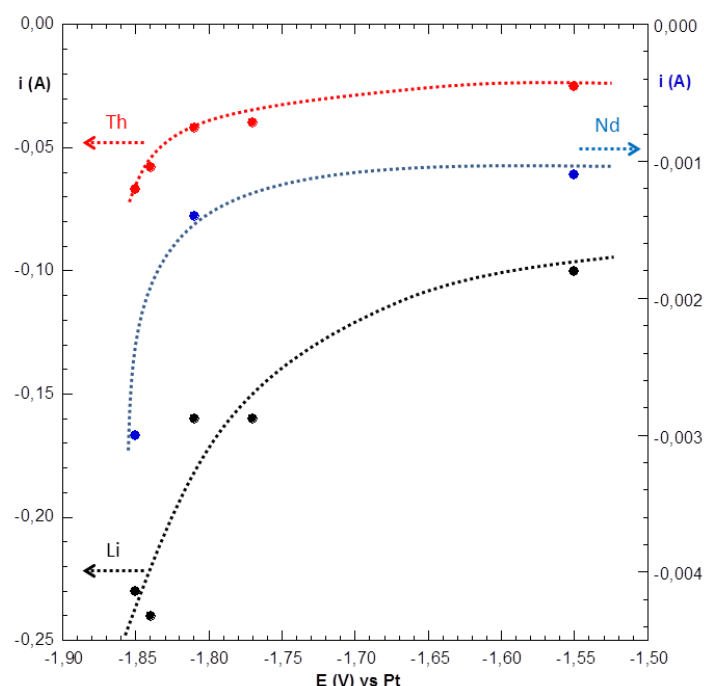


Figure III.15 : Variation du courant en fonction du potentiel déterminée à partir de l'expérience d'électrolyse pour la réduction de Li(I), Th(IV) et Nd(III) sur Bi liquide ( $S = 0.78 \text{ cm}^2$ ) (Nd échelle de droite).

La variation du courant avec le potentiel montre que les systèmes redox sont des systèmes lents ce qui peut expliquer que l'équilibre thermodynamique ne soit pas atteint lors de l'extraction réductrice. Au contraire des courbes enregistrées lors de la réduction de Li(I) sur Bi liquide dans le sel LiCl-LiF (Figure III.4), ces courbes ne peuvent pas être simulées en utilisant la relation de Nernst. On pourrait les simuler à l'aide de la relation de Butler-Volmer, cependant, le nombre de points expérimentaux est faible. Par ailleurs, les points obtenus pour le néodyme montrent une évolution particulière avec le potentiel avec une augmentation brutale du courant pour des potentiels inférieurs à -1,8 V vs Pt. D'autres expériences devront être réalisées pour confirmer cette tendance qui pourrait être due à la formation d'un composé intermédiaire, intermétallique de Bi-Nd ou Bi-Th-Nd, ces composés ayant été décrits dans la littérature [16].

Le rendement d'extraction obtenu pour le néodyme par électrolyse est d'environ 1,5%, ce qui est le double de celui obtenu par extraction réductrice. Le fait d'imposer un courant ou un potentiel semble faciliter le transfert des éléments dans le bismuth. Nous avons néanmoins observé un transfert de charge lent, conséquence probable de la formation de composés intermétalliques à l'interface bismuth/sel fondu.

La technique d'électrolyse semblerait être une solution pour extraire les lanthanides du sel combustible. Il est en effet possible dans ce cas d'utiliser de grandes surfaces d'électrodes et ainsi de diminuer le temps nécessaire à l'extraction des éléments. Par ailleurs, le fait d'imposer un courant ou un potentiel permet de contrôler plus facilement les réactions mises en jeu par rapport à l'extraction réductrice dont le potentiel augmente avec le temps simultanément à l'oxydation du lithium en LiF.

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était double. Tout d'abord, étudier la solvation du thorium par les fluorures afin de déterminer des données pouvant être utilisées dans les calculs thermodynamiques pour prévoir le comportement des éléments dans le cœur du réacteur et dans toutes les étapes du procédé de retraitement. Une méthodologie a été développée pour la détermination des coefficients d'activité par l'utilisation d'un milieu chlorure. Cette technique semble bien adaptée pour les cations métalliques présentant une grande affinité pour les fluorures. Le coefficient d'activité du fluorure de thorium a ainsi pu être déterminé dans plusieurs milieux fluorures fondus. Cette technique a également été appliquée au cas du néodyme et du lanthane. Ces déterminations ont conduit à calculer le potentiel du fluor dans le FLiNaK (et d'en déduire le coefficient d'activité de KF) et dans le sel LiF-ThF<sub>4</sub>, ce qui a permis d'atteindre une valeur de l'activité des ions fluorure dans ce sel fondu à 600°C. Les expériences réalisées ensuite en présence d'uranium dans le sel LiF-ThF<sub>4</sub> montrent que les résultats expérimentaux présentent un très bon accord avec les calculs prévisionnels qui combinent données thermodynamiques et données de solvation.

Les études sur cette partie de thèse ne sont pas terminées. Des essais avec des électrodes en nitrure de bore seront prochainement lancés afin de valider l'ensemble de la méthode à l'aide d'un autre matériau de référence. Par ailleurs, l'ensemble de l'étude sera reproduit avec un autre couple redox tel que ZrF<sub>4</sub>/Zr afin de vérifier les grandeurs obtenues. Nous essaierons également d'approfondir la notion de fonction d'acidité que nous avons définie et de l'utiliser pour déterminer les activités des ions fluorure dans d'autres sels fluorures fondus.

Le second objectif de ce travail était d'étudier expérimentalement l'extraction réductrice. Les études réalisées dans cette partie ont clairement montré la difficulté de réduire les cations métalliques dans le bismuth par contact avec le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub>. Dans la littérature, cette limitation est souvent attribuée à la formation de binaires Th-Bi, sous forme d'intermétalliques qui bloquent l'interface métal/sel. L'ensemble des résultats que nous avons obtenus semble effectivement converger vers cette interprétation. Des études complémentaires seront nécessaires pour confirmer et mieux comprendre les mécanismes. En particulier des analyses MEB et EDS du métal liquide après électrolyse ou extraction réductrice. Les efficacités d'extraction mesurées sont très faibles et il faudrait pouvoir améliorer les procédés notamment en créant une agitation de l'interface.

Le dernier point sur lequel nous avons commencé à travailler est la stabilité thermique du sel LiF-ThF<sub>4</sub>. Quelques résultats ont été présentés dans l'annexe technique. Il semble que le composé Li<sub>3</sub>ThF<sub>7</sub> a une pression de vapeur assez faible car on observe sa volatilisation puis sa condensation sur le couvercle des cellules. Les mesures par ATG montrent qu'une partie importante du sel fondu est perdue au cours du temps sous balayage gazeux. C'est un point préoccupant pour la sûreté du réacteur qui méritera d'être plus considéré dans l'avenir.

## Bibliographie : Chapitre III

- [1] J. Sangster and A.D. Pelton, *Journal of Phase Equilibria*, vol. 12, p 447 **1991**
- [2] G. Grube, H. Vosskühler and H. Schlecht, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, vol. 40, p 270, **1934**
- [3] M.S. Foster, S.E. Wood and C.E. Crouthamel, vol. 3, p 1428, **1964**
- [4] W. Weppner and R.A. Huggins, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 125, p 7, **1978**
- [5] E.A. Brandes and G.B. Brook, "Smithells Metals Reference Book", Butterworth-Heinemann, Oxford, **1992**
- [6] Y. Liu, Z. Kang and J. Wang, *Thermochimica Acta*, vol. 558, p 53, **2013**
- [7] S. Jaskierowicz, "Chimie des mélanges de sels fondus: application à l'extraction réductrice d'actinides et de lanthanides par un métal liquide", Ph.D, Université Paris Sud, Orsay, **2012**
- [8] M. Gibilaro, S. Bolmont, L. Massot, L. Latapie and P. Chamelot, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 726, p 84, **2014**
- [9] V.A. Lebedev, "Selectivity of Liquid Metal Electrodes in Molten Halides", Chelyabinsk: Metallurgiya, vol. 1, p 232, **1993**
- [10] J. Finne, "Chimie des mélanges de sels fondus: application à l'extraction réductrice d'actinides et de lanthanides par un métal liquide", Ph.D, Université Paris 6, Paris, **2005**
- [11] F.J. Schmidt, *Journal of Less Common Metals*, vol. 27, p 195, **1972**
- [12] G. Borzone, A. Borsese and R. Ferro, *Journal of Less-Common Metals*, vol. 84, p 165, **1982**
- [13] V. Afonichkin, A. Bovet and V. Shishkin, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 419, p 347, **2011**
- [14] F. Lemort, R. Boen, M. Allibert, D. Perrrier, Y. Fautrelle and J. Etay, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 336, p 163, **2005**
- [15] H. Moriyama, T. Seshimo, K. Moritani, Y. Ito and T. Mitsugashira, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 213, p 354, **1994**
- [16] *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, Th supplement volume C 8, Compounds with Si, P, As, Sb, Bi, Ge, **1993**
- [17] S.K. Vavilov, V.A. Lebedev, I.F. Nichkov and S.P. Raspopin, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvetn. Metall.*, vol. 12, p 671, **1969**
- [18] O. Dahlke, W. Gans, O. Knacke and F. Mueller, *Z. Metallkd.*, vol. 60, p 465, **1969**



---

## Annexes

### 1 - Annexe de résultats complémentaires

#### A. Tableau des éléments et évaluation de la sélection de l'étape d'extraction

L'étude thermodynamique des différents éléments présents dans le cœur du réacteur a été réalisée. L'ensemble des résultats est indiqué dans le Tableau 1.1. Cette étude consiste à calculer les potentiels standards des différents couples redox identifiés de l'élément (et pour lesquels nous disposons des données thermodynamiques des corps purs) et de déterminer sa forme la plus stable dans le cœur du réacteur (à 800°C) et au cours des différentes étapes du retraitement (à 600°C). L'astérisque à côté de l'espèce indique l'espèce présente et stable dans le sel combustible dans le réacteur. Certains éléments sont absents du tableau par un manque de données, tels que At, Rn, Fr, Ra, Cm.

Quelques informations complémentaires sont également apportées telles que des données de solubilités de l'élément dans le sel combustible et/ou dans le bismuth liquide et la valeur calculée du coefficient d'activité de l'élément dans le sel combustible quand elle est connue.

*Tableau 1.1 : Tableau récapitulant les informations sur les éléments au cours du traitement, comme le potentiel et le coefficient d'activité dans LiF-ThF<sub>4</sub>.*

Eléments / Z	E <sup>0</sup> V vs F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup> (800°C)	Etat physique (800°C)	log $\gamma_{(M/B)}$ à 600°C	log $T_{(M/Li)}$ à 600°C	Informations complémentaires (800°C)	Etapes d'extraction
Hydrogène (H - 1)	*HF <sub>(g)</sub> /H <sub>(g)</sub> (-2,90)	*Gazeux / Gazeux				HE
Hélium (He - 2)					Sous forme He gazeux	HE
Lithium (Li - 3)	*LiF/Li (-5,31)	*Soluble / Métal	-4,08			
Béryllium (Be - 4)	*BeF <sub>2</sub> /Be (-4,47)	*Soluble / Métal				ER
Bore (B - 5)	*BF <sub>3(g)</sub> /B (-3,70)	*Gazeux / Métal				HE
Carbone (C - 6)	C/*C <sup>4-</sup> (-3,89; UC) CF <sub>4(g)</sub> /C (-1,99)	Métal / *Métal Gazeux / Métal				HE / FLUO
Azote (N - 7)					Sous forme N <sub>2</sub> gazeux	HE
Oxygène (O - 8)	O <sub>2(g)</sub> /*O <sub>2</sub> <sup>-</sup> (-2,96; Li <sub>2</sub> O)	Gazeux / *Soluble				FLUO
Néon (Ne - 10)					Sous forme Ne gazeux	HE
Sodium (Na - 11)	NaF/*Na (-4,80)	*Soluble / Métal	-3,39		A 650°C dans LiF-BeF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> (72-16-12 mol%) [1] : (D <sub>Na</sub> /D <sub>Li</sub> ) = 12,02; log D <sub>Na</sub> = log X <sub>Be, Li</sub> + 1,225	ER
Magnésium (Mg - 12)	*MgF <sub>2</sub> /Mg (-4,86)	*Soluble / Métal				ER
Aluminium (Al - 13)	*AlF <sub>3</sub> /Al (-4,25)	*Soluble / Métal				ER
Silicium (Si - 14)	*SiF <sub>4(g)</sub> /Si (-3,78)	*Gazeux / Métal				HE
Phosphore (P - 15)	*PF <sub>3(g)</sub> /P <sub>4(g)</sub> (-2,98) PF <sub>5(g)</sub> /*PF <sub>3(g)</sub> (-2,33)	*Gazeux / Gazeux Gazeux / *Gazeux				HE / FLUO
Souffre (S - 16)	*S <sub>2(g)</sub> /S <sup>2-</sup> (-3,38; Li <sub>2</sub> S) SF <sub>6(g)</sub> /*S <sub>2(g)</sub> (-1,42)	*Gazeux / Soluble Gazeux / *Gazeux				HE / FLUO

Éléments / Z	E <sup>0</sup> V vs F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup> (800°C)	Etat physique (800°C)	log $\gamma_{(M/BI)}$ à 600°C	log $\Gamma_{(M/LI)}$ à 600°C	Informations complémentaires (800°C)	Étapes d'extraction
Chlore (Cl - 17)	Cl <sub>2(g)</sub> / *Cl <sup>-</sup> (-1,94; LiCl)	Gazeux / *Soluble				FLUO
Argon (Ar - 18)					Sous forme Ar gazeux	HE
Potassium (K - 19)	*KF/K (-4,76)	*Soluble / Métal	-3,21		A 650°C dans LiF-BeF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> (72-16-12 mol%) [1] : (D <sub>K</sub> /D <sub>Li</sub> ) = 7,93; log D <sub>K</sub> = log X <sub>Bi-Li</sub> + 1,045	ER
Calcium (Ca - 20)	*CaF <sub>2</sub> /Ca (-5,42)	*Soluble / Métal	-5,05			ER
Scandium (Sc - 21)	*ScF <sub>3</sub> /Sc (-4,70)	*Soluble / Métal				ER
Titane (Ti - 22)	*TiF <sub>3</sub> /Ti (-3,98) TiF <sub>4(g)</sub> / *TiF <sub>3</sub> (-2,00)	*Soluble / Métal Gazeux / *Soluble				FLUO / ER
Vanadium (V - 23)	*VF <sub>2</sub> /V (-4,29) VF <sub>3</sub> / *VF <sub>2</sub> (-2,33) VF <sub>4(g)</sub> /VF <sub>3</sub> (-0,92) VF <sub>5(g)</sub> /VF <sub>4(g)</sub> (-0,64)	*Soluble / Métal Soluble / *Soluble Gazeux / Soluble Gazeux / Gazeux				FLUO / ER
Chrome (Cr - 24)	*CrF <sub>2</sub> /Cr (-3,32) CrF <sub>3(g)</sub> / *CrF <sub>2</sub> (-2,52) CrF <sub>5(g)</sub> /CrF <sub>3(g)</sub> (-1,70)	*Soluble / Métal Gazeux / *Soluble Gazeux / Gazeux				HE / FLUO / ER
Manganèse (Mn - 25)	*MnF <sub>2</sub> /Mn (-3,67) MnF <sub>4(g)</sub> / *MnF <sub>2</sub> (-0,44)	*Soluble / Métal Gazeux / *Soluble				FLUO / ER
Fer (Fe - 26)	FeF <sub>2</sub> / *Fe (-2,93) FeF <sub>3</sub> /FeF <sub>2</sub> (-2,10)	Soluble / *Métal Soluble / Soluble				HE / ER
Cobalt (Co - 27)	CoF <sub>2</sub> / *Co (-2,69) CoF <sub>3</sub> /CoF <sub>2</sub> (-0,26)	Soluble / *Métal Soluble / Soluble			A partir de 900°C, sous forme CoF <sub>3</sub> gazeux (FLUO)	HE / ER
Nickel (Ni - 28)	NiF <sub>2</sub> / *Ni (-2,54)	Soluble / *Métal			Coefficient d'activité de Ni(II) à 600°C: log $\gamma$ = -2,31 dans LiF-ThF <sub>4</sub> (70-30 mol%)	HE / ER
Cuivre (Cu - 29)	CuF / *Cu (-2,01) CuF <sub>2</sub> /CuF (-1,65)	Soluble / *Métal Soluble / Soluble				HE / ER

Eléments / Z	E <sup>0</sup> V vs F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup> (800°C)	Etat physique (800°C)	log $\gamma_{(M/Bi)}$ à 600°C	log $\Gamma_{(M/Li)}$ à 600°C	Informations complémentaires (800°C)	Etapas d'extraction
Zinc (Zn - 30)	ZnF <sub>2</sub> /*Zn (-3,02)	Soluble / *Métal				HE / ER
Gallium (Ga - 31)	GaF <sub>(g)</sub> /*Ga (-3,16) GaF <sub>3(g)</sub> /GaF (-3,10)	Gazeux / *Métal Gazeux / Soluble			T. Fusion (Ga) = 29°C; métal liquide, interaction avec les matériaux de structures ?	HE / FLUO / ER
Germanium (Ge - 32)	GeF <sub>2(g)</sub> /*Ge (-3,16) GeF <sub>4(g)</sub> /GeF <sub>2(g)</sub> (-2,26)	Gazeux / *Métal Gazeux / Gazeux			T. Fusion (Ge) = 938°C; métal liquide, interaction avec les matériaux de structures ?	HE / FLUO / ER
Arsenic (As - 33)	AsF <sub>3(g)</sub> /*As <sub>4(g)</sub> (-2,59) AsF <sub>5(g)</sub> /AsF <sub>3(g)</sub> (-1,28)	Gazeux / *Gazeux Gazeux / Gazeux				HE / FLUO
Sélénium (Se - 34)	*Se <sub>2(g)</sub> /Se <sup>2-</sup> (-3,44; Li <sub>2</sub> Se) SeF <sub>2(g)</sub> /*Se <sub>2(g)</sub> (-1,67) SeF <sub>4(g)</sub> /SeF <sub>2(g)</sub> (-1,61) SeF <sub>6(g)</sub> /SeF <sub>4(g)</sub> (-0,58)	*Gazeux / Soluble Gazeux / *Gazeux Gazeux / Gazeux Gazeux / Gazeux				HE / FLUO
Brome (Br - 35)	Br <sub>2(g)</sub> /*Br (-2,32; LiBr) BrF <sub>(g)</sub> /Br <sub>2(g)</sub> (-0,82) BrF <sub>3(g)</sub> /BrF <sub>(g)</sub> (-0,26)	Gazeux / *Soluble Gazeux / Gazeux Gazeux / Gazeux				FLUO
Krypton (Kr - 36)					Sous forme Kr gazeux	HE
Rubidium (Rb - 37)	*RbF/Rb (-4,67)	*Soluble / Métal			A 650°C dans LiF-Bef <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> (72-16-12 mol%) [2] : (D <sub>Rb</sub> /D <sub>Li</sub> ) = 8,62; log D <sub>Rb</sub> = log X <sub>Bi-Li</sub> + 1,077	ER
Strontium (Sr - 38)	*SrF <sub>2</sub> /Sr (-5,37)	*Soluble / Métal				(ER)
Yttrium (Y - 39)	*YF <sub>3</sub> /Y (-5,05)	*Soluble / Métal	-7,00			(ER)
Zirconium (Zr - 40)	*ZrF <sub>2</sub> /Zr (-4,11) ZrF <sub>4</sub> /*ZrF <sub>2</sub> (-3,96)	*Soluble / Métal Soluble/ *Soluble			A partir de 950°C, sous forme ZrF <sub>4</sub> gazeux (FLUO)	ER
Niobium (Nb - 41)	NbF <sub>5(g)</sub> /*Nb (-3,00)	Gazeux / *Métal				HE / FLUO
Molybdène (Mo - 42)	MoF <sub>2</sub> /*Mo (-3,10) MoF <sub>6(g)</sub> /MoF <sub>2</sub> (-1,70)	Soluble / *Métal Gazeux / Soluble				HE / FLUO

Éléments / Z	E <sup>0</sup> V vs F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup> (800°C)	Etat physique (800°C)	log $\gamma_{(M/Bi)}$ à 600°C	log $\Gamma_{(M/Li)}$ à 600°C	Informations complémentaires (800°C)	Étapes d'extraction
Technétium (Tc - 43)	TcF <sub>3</sub> /*Tc (-2,00) TcF <sub>4</sub> /TcF <sub>3</sub> (-1,85) TcF <sub>6(g)</sub> /TcF <sub>4</sub> (-0,95)	Soluble / *Métal Soluble / Soluble Gazeux / Soluble				HE / FLUO / ER
Ruthénium (Ru - 44)	RuF <sub>3</sub> /*Ru (-1,83) RuF <sub>4</sub> /RuF <sub>3</sub> (-1,67)	Soluble / *Métal Soluble / Soluble				HE / ER
Rhodium (Rh - 45)	RhF <sub>2</sub> /*Rh (-1,80) RhF <sub>4(g)</sub> /RhF <sub>2</sub> (-1,75)	Soluble / *Métal Gazeux / Soluble				HE / FLUO / ER
Palladium (Pd - 46)	PdF <sub>2</sub> /*Pd (-1,61)	Soluble / *Métal				HE / ER
Argent (Ag - 47)	AgF/*Ag (-1,51) AgF <sub>2</sub> /AgF (-0,52)	Soluble / *Métal Soluble / Soluble			T. Fusion (Ag) = 961°C; métal liquide, interaction avec les matériaux de structures ?	HE / ER
Cadmium (Cd - 48)	CdF <sub>2</sub> /*Cd(g) (-2,70)	Soluble / *Gazeux			T. Ebullition (Cd) = 767°C, sous forme Cd gazeux	HE
Indium (In - 49)	*InF <sub>3</sub> /*In (-3,20)	*Soluble / *Métal			T. Fusion (In) = 157°C; métal liquide, interaction avec les matériaux de structures ?	HE / ER
Étain (Sn - 50)	SnF <sub>2(g)</sub> /*Sn (-2,73) SnF <sub>4</sub> /SnF <sub>2(g)</sub> (-1,79)	Gazeux / *Métal Soluble / Gazeux			T. Fusion (Sn) = 232°C; métal liquide, interaction avec les matériaux de structures ? A partir de 850°C, sous forme SnF <sub>4</sub> gazeux (FLUO)	HE / ER
Antimoine (Sb - 51)	SbF <sub>3(g)</sub> /*Sb (-2,67) SbF <sub>5(g)</sub> /SbF <sub>3(g)</sub> (-1,39)	Gazeux / *Métal Gazeux / Gazeux			T. Fusion (Sb) = 631°C; métal liquide, interaction avec les matériaux de structures ?	HE / FLUO / ER
Tellure (Te - 52)	*Te/Te <sup>-2</sup> (-3,75; Li <sub>2</sub> Te) TeF <sub>4(g)</sub> /*Te (-2,07) TeF <sub>5(g)</sub> /TeF <sub>4(g)</sub> (-1,27) TeF <sub>6(g)</sub> /TeF <sub>5(g)</sub> (-1,00)	*Métal / Soluble Gazeux / *Métal Gazeux / Gazeux Gazeux / Gazeux			T. Fusion (Te) = 449°C; métal liquide, interaction avec les matériaux de structures ? T. Ebullition (Te) = 998°C, sous forme Te gazeux	HE / FLUO
Iode (I - 53)	I <sub>2(g)</sub> /*I <sup>-</sup> (-2,89; LiI) IF <sub>3(g)</sub> /I <sub>2(g)</sub> (-1,29) IF <sub>5(g)</sub> /IF <sub>3(g)</sub> (-1,11)	Gazeux / *Soluble Gazeux / Gazeux Gazeux / Gazeux				FLUO
Xénon (Xe - 54)	XeF <sub>2(g)</sub> /*Xe <sub>(g)</sub> (+0,06)	Gazeux / *Gazeux			A partir de 850°C, XeF <sub>2</sub> gazeux non formé (FLUO)	HE
Césium (Cs - 55)	*CsF/Cs (-4,75)	*Soluble / Métal	-6,74		A 650°C dans LiF-BeF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> (72-16-12 mol%) [2]: (D <sub>Cs</sub> /D <sub>Li</sub> ) = 15,05; log D <sub>Cs</sub> = log X <sub>Ba-Li</sub> + 1,320	ER

Eléments / Z	E <sup>0</sup> V vs F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup> (800°C)	Etat physique (800°C)	log $\gamma_{(M/Bi)}$ à 600°C	log $\Gamma_{(M/Li)}$ à 600°C	Informations complémentaires (800°C)	Etapes d'extraction
Baryum (Ba - 56)	*BaF <sub>2</sub> /Ba (-5,36)	*Soluble / Métal				(ER)
Lanthane (La - 57)	*LaF <sub>3</sub> /La (-4,96)	*Soluble / Métal	-11,77	-0,51	Solubilité du lanthane dans Bi liquide à 800°C: 18,7 mol% Coefficient d'activité de La(III) à 480°C: log $\gamma$ = -1,29 dans LiF-ThF <sub>4</sub> (76-24 mol%)	ER
Cérium (Ce - 58)	*CeF <sub>3</sub> /Ce (-4,90)	*Soluble / Métal	-11,03	-0,28	Solubilité de CeF <sub>3</sub> à 800°C [3] : 5,5 mol% dans LiF-BeF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> (72-16-12 mol%) Solubilité du cérium dans Bi liquide à 800°C: 5,5 mol%	ER
Praséodyme (Pr - 59)	*PrF <sub>3</sub> /Pr (-4,93) PrF <sub>4</sub> /*PrF <sub>3</sub> (-1,49)	*Soluble / Métal Soluble / *Soluble	-10,77		Solubilité du praséodyme dans Bi liquide à 800°C: 7,6 mol%	ER
Néodyme (Nd - 60)	*NdF <sub>3</sub> /Nd (-4,89)	*Soluble / Métal	-10,78	-0,27	Solubilité du néodyme dans Bi liquide à 800°C: 1,0 mol% Coefficient d'activité de Nd(III) à 480°C: log $\gamma$ = -2,70 dans LiF-ThF <sub>4</sub> (76-24 mol%)	ER
Prométhium (Pm - 61)	*PmF <sub>3</sub> /Pm (-4,54)	*Soluble / Métal				ER
Samarium (Sm - 62)	*SmF <sub>3</sub> /Sm (-4,85)	*Soluble / Métal	-11,73	-1,69	Solubilité du samarium dans Bi liquide à 800°C: 1,0 mol%	ER
Europium (Eu - 63)	*EuF <sub>3</sub> /Eu (-4,51)	*Soluble / Métal	-8,45		Solubilité de l'euporium dans Bi liquide à 800°C: 1,9 mol%	ER
Gadolinium (Gd - 64)	*GdF <sub>3</sub> /Gd (-4,94)	*Soluble / Métal	-10,06	+0,38	Solubilité du gadolinium dans Bi liquide à 800°C: 11,2 mol%	ER
Terbium (Tb - 65)	*TbF <sub>3</sub> /Tb (-4,97)	*Soluble / Métal	-9,59	+1,48		ER
Dysprosium (Dy - 66)	*DyF <sub>3</sub> /Dy (-4,92)	*Soluble / Métal	-9,62	+0,12		ER
Holmium (Ho - 67)	*HoF <sub>3</sub> /Ho (-4,94)	*Soluble / Métal				ER

Éléments / Z	E <sup>0</sup> V vs F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup> (800°C)	Etat physique (800°C)	log $\gamma_{(M/Bi)}$ à 600°C	log $\Gamma_{(M/Li)}$ à 600°C	Informations complémentaires (800°C)	Étapes d'extraction
Erbium (Er - 68)	*ErF <sub>3</sub> /Er (-4,93)	*Soluble / Métal	-8,73	+0,92		ER
Thulium (Tm - 69)	*TmF <sub>3</sub> /Tm (-4,27)	*Soluble / Métal				ER
Ytterbium (Yb - 70)	*YbF <sub>3</sub> /Yb (-4,54)	*Soluble / Métal				ER
Lutétium (Lu - 71)	*LuF <sub>3</sub> /Lu (-4,88)	*Soluble / Métal				ER
Hafnium (Hf - 72)	*HfF <sub>3</sub> /Hf (-4,27) HfF <sub>4</sub> /*HfF <sub>3</sub> (-3,58)	*Soluble / Métal Soluble / *Soluble				ER
Tantale (Ta - 73)	*TaF <sub>5(g)</sub> /Ta (-3,24)	*Gazeux / Métal				HE / FLUO
Tungstène (W - 74)	WF <sub>6(g)</sub> /*W (-2,42)	Gazeux / *Métal				HE / FLUO
Rhénium (Re - 75)	ReF <sub>4(g)</sub> /*Re (-1,77) ReF <sub>7(g)</sub> /ReF <sub>4(g)</sub> (-0,77)	Gazeux / *Métal Gazeux / Gazeux				HE / FLUO
Osmium (Os - 76)	OsF <sub>4</sub> /*Os (-1,53)	Soluble / *Métal			En dessous de 750°C, OsF <sub>6</sub> gazeux formé (FLUO)	HE / ER
Iridium (Ir - 77)	IrF <sub>4(g)</sub> /*Ir (-1,64)	Gazeux / *Métal				HE / FLUO
Platine (Pt - 78)	PtF <sub>4(g)</sub> /*Pt (-1,41)	Gazeux / *Métal				HE / FLUO
Or (Au - 79)	AuF <sub>2</sub> /*Au (-0,49) AuF <sub>3</sub> /AuF <sub>2</sub> (-0,11)	Soluble / *Métal Soluble / Soluble			T. Fusion (Au) = 1064°C; métal liquide, interaction avec les matériaux de structures ?	HE / FLUO / ER
Mercure (Hg - 80)	HgF <sub>2(g)</sub> /*Hg (-1,44)	Gazeux / *Métal			T. Ebullition (Hg) = 356°C, sous forme Hg gazeux	HE / FLUO
Thallium (Tl - 81)	TlF/*Tl (-2,79) TlF <sub>3</sub> /TlF (-0,38)	Soluble / *Métal Soluble / Soluble				HE / ER



Eléments / Z	E <sup>0</sup> V vs F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup> (800°C)	Etat physique (800°C)	log $\gamma_{(M/Bi)}$ à 600°C	log $\Gamma_{(M/Li)}$ à 600°C	Informations complémentaires (800°C)	Etapas d'extraction
Plomb (Pb - 82)	PbF <sub>2</sub> /*Pb (-2,66) PbF <sub>4(g)</sub> /PbF <sub>2</sub> (-0,70)	Soluble / *Métal Gazeux / Soluble			T. Fusion (Au) = 327°C; métal liquide, interaction avec les matériaux de structures ?	HE / FLUO / ER
Bismuth (Bi - 83)	BiF <sub>4</sub> /*Bi (-2,34)	Soluble / *Métal			T. Fusion (Bi) = 271°C; métal liquide, interaction avec les matériaux de structures ?	HE
Polonium (Po - 84)					T. Fusion (Po) = 254°C; métal liquide, interaction avec les matériaux de structures ? T. Ebullition (Po) = 962°C, sous forme Po gazeux	HE
Actinium (Ac - 89)	*AcF <sub>3</sub> /Ac (-5,19)	*Soluble / Métal				ER
Thorium (Th - 90)	*ThF <sub>4</sub> /Th (-4,60)	*Soluble / Métal	-7,18	-0,11	Solubilité du thorium dans Bi liquide à 800°C: 1,6 mol% Coefficient d'activité de Th(IV) à 600°C: log $\gamma$ = -1,80 dans LiF-ThF <sub>4</sub> (76-24 mol%)	ER
Protactinium (Pa - 91)	*PaF <sub>4</sub> /Pa (-4,21)	*Soluble / Métal	-6,13	-4,80		ER
Uranium (U - 92)	*UF <sub>3</sub> /U (-4,39) *UF <sub>4</sub> /*UF <sub>3</sub> (-3,49) UF <sub>6(g)</sub> /*UF <sub>4</sub> (-1,26)	*Soluble / Métal *Soluble / *Soluble Gazeux / *Soluble	-3,93	+1,73	Solubilité de l'uranium dans Bi liquide à 800°C: 4,7 mol% Coefficient d'activité de U(IV) à 600°C: log $\gamma$ = -2,60 dans LiF-ThF <sub>4</sub> (76-24 mol%)	FLUO / ER
Neptunium (Np - 93)	*NpF <sub>3</sub> /Np (-4,36) NpF <sub>4</sub> /*NpF <sub>3</sub> (-3,04) NpF <sub>6(g)</sub> /NpF <sub>4</sub> (-0,39)	*Soluble / Métal Soluble / *Soluble Gazeux / Soluble	-7,40		Solubilité du neptunium dans Bi liquide à 800°C: 8,7 mol%	FLUO / ER
Plutonium (Pu - 94)	*PuF <sub>3</sub> /Pu (-4,51) PuF <sub>4</sub> /*PuF <sub>3</sub> (-1,48) PuF <sub>6(g)</sub> /PuF <sub>4</sub> (+0,09)	*Soluble / Métal Soluble / *Soluble Gazeux / Soluble	-8,08	-1,32	Solubilité de PuF <sub>3</sub> à 800°C : 3,6 [4]-5,8 [5] mol% dans LiF-BeF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub> (72-16-12 mol%) Solubilité du neptunium dans Bi liquide à 800°C: 13,9 mol%	(FLUO) / ER
Américium (Am - 95)	*AmF <sub>3</sub> /Am (-4,46) AmF <sub>4</sub> /*AmF <sub>3</sub> (-0,36)	*Soluble / Métal Soluble / *Soluble	-8,08	-1,21		ER

## B. Etude du comportement électrochimique de Th, Nd, La, U, et Ni en milieu chlorure et étude de leur spéciation par les fluorures

Au cours de cette thèse, des études de spéciation ont été réalisées en milieu chlorure pour plusieurs éléments. En parallèle, le comportement électrochimique de ces cations métalliques a été étudié. Ces études suivent toutes une même méthodologie expliquée dans le Chapitre II de ce manuscrit. C'est pourquoi nous avons choisi de présenter ces résultats dans une annexe spécifique afin que le corps du texte reste davantage orienté sur la chimie du thorium et des procédés qui l'utilisent.

### B.1 Coefficient de diffusion et coefficient d'activité d'un élément M dans LiCl-KCl

Toutes les études de spéciation d'un l'élément M par les ions fluorure ont été réalisées dans LiCl-KCl (59-41 mol%) à une température comprise entre 480°C et 600°C selon l'élément M étudié. Avant l'ajout des ions fluorure qui conduisent à déterminer les coefficients de complexation de M par le déplacement du potentiel d'équilibre, il est possible d'étudier au préalable le comportement électrochimique de l'élément M dans le sel fondu le LiCl-KCl. Après ajout d'une quantité connue de M, l'enregistrement des voltammogrammes permet de déterminer les différents systèmes redox caractéristiques de l'élément M. Une mesure potentiométrique à courant nul est ensuite réalisée sur une électrode recouverte par électrolyse d'une couche mince de l'élément M à l'état métallique pour déterminer le potentiel d'équilibre du système redox  $MF_x/M$ . En utilisant la relation de Nernst :



$$E_{(M^{n+}/M)} = E_{(M^{n+}/M)}^0 + \frac{2,3RT}{nF} * \log a(M^{n+}) \quad (2)$$

Le coefficient d'activité de  $M^{n+}$  dans LiCl-KCl à  $T_{Exp}$  peut être calculé en mesurant l'écart de potentiel entre le potentiel expérimental et le potentiel standard calculé en milieu chlorure, en utilisant la base de données des corps purs HSC [6]. Ce coefficient d'activité représente l'effet de solvation de l'élément M introduit sous forme de fluorure métallique dans le milieu chlorure.

L'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage permet de calculer le coefficient de diffusion dans LiCl-KCl à  $T_{Exp}$ . Si le transfert de charge est limité par la diffusion, la variation de  $I_p$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire. La pente de la droite suit la relation résolue par Berzins et Delahay [7] pour un système soluble/solide et permet de calculer le coefficient de diffusion à l'aide de la relation:

$$I_p = -0,61 * \frac{S(nF)^{1,5}}{\sqrt{RT}} * [M^{n+}] * D_{(M)}^{0,5} * v^{0,5} = \Gamma v^{0,5} \quad (3)$$

$[M^{n+}]$  : concentration au sein de la solution ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ),  $v$  : vitesse de balayage ( $\text{V.s}^{-1}$ ),  $n$  : nombre d'électron échangés lors de la réaction,  $F$  : constante de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $R$  : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $T$  : température en kelvin (K),  $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Si la droite ne passe pas par l'origine, cela met en évidence l'existence d'une deuxième étape limitante, autre que la diffusion, qui contribue au mécanisme de transfert de charge. Cela peut être une réaction chimique de décomplexation ou une réaction d'adsorption à la surface de l'électrode.

L'étape supplémentaire contribuant à la variation du courant peut être intégrée dans l'expression du courant limite [8] :

$$I_{limite} = nFS * \frac{D/\delta * K}{D/\delta + K} \quad (4)$$

A la place de :

$$I_{limite} = nFS * D/\delta \quad (5)$$

Le terme K correspond à la constante cinétique de l'étape supplémentaire et le terme  $D/\delta$  représente la vitesse de diffusion de l'espèce impliquée. Les deux contributions sont séparées en utilisant l'inverse du courant limite :

$$\frac{1}{I_{limite}} = K + \left( \frac{1}{nFS * D/\delta} \right) \quad (6)$$

Ainsi l'expression du courant de pic est constituée de deux termes, un relatif à l'étape de diffusion et le second relatif à la seconde étape limitante:

$$\frac{1}{I_p} = \frac{1}{-0,61 * \frac{S(nF)^{1,5}}{\sqrt{RT}} * [Th(IV)] * D_{(Th)}^{0,5}} * \frac{1}{v^{0,5}} + K = \Gamma v^{0,5} \quad (7)$$

En traçant l'inverse du courant de pic ( $I_p^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage nous pouvons déterminer directement la valeur du coefficient de diffusion en mesurant la pente de la droite obtenue.

$$D_{(Th)} = \left( \frac{1}{-0,61 * \frac{S(nF)^{1,5}}{\sqrt{RT}} * [Th(IV)] * pente} \right)^2 \quad (8)$$

## B.2 Coefficient de complexation – coefficient d'activité de M – sphère de solvation

Le coefficient d'activité d'un élément M est déterminé à partir des coefficients de complexation par les ions fluorure. L'ajout d'une concentration connue de fluorure de lithium provoque un déplacement du potentiel d'équilibre du système redox  $M^{n+}/M$  qui dépend de l'affinité de  $M^{n+}$  vis-à-vis des ions fluorure. Plus l'affinité de  $M^{n+}$  vis à vis des ions fluorure est forte, plus le déplacement du potentiel d'équilibre est grand.

L'élément  $M^{n+}$  peut former de nombreux complexes en présence d'ions fluorure. La réaction de complexation s'écrit :



Elle est associée à ses constantes d'équilibre  $\beta_i$  :

$$\beta_i = \frac{[MF_{(n+i)}^{i-}]}{[MF_n] * [F^-]^i} \quad (10)$$

Le coefficient de complexation est défini par la relation suivante :

$$\alpha_{M/F} = \frac{[M^{n+}]_{Tot}}{[MF_n]} \quad (11)$$

Dans la relation (11),  $[M^{n+}]_{Tot}$  est la concentration totale de  $MF_n$  (sous forme complexée et non-complexée) et  $[MF_n]$  est la concentration de  $M$  sous forme  $MF_n$  (non-complexé).

Le coefficient de complexation peut être déduit des mesures de potentiel d'équilibre du système redox  $MF_n/M$  avant et après addition de quantités croissantes d'ions fluorure [9]. On établit la relation suivante:

$$\log \alpha_{M/F} = \frac{nF}{2,3RT} * (E_i - E_{(MF_n/M)}) \quad (12)$$

Avec la mesure du potentiel initial (avant l'addition des ions fluorure) ( $E_i$ ) et la mesure du potentiel d'équilibre après chaque addition d'ions fluorure ( $E_{(MF_n/M)}$ ), il est possible de tracer la variation du coefficient de complexation en fonction de la concentration en ions fluorure.

Pour simuler la variation du coefficient de complexation en fonction de la concentration en ions fluorure, on utilise l'expression de la concentration totale en ions fluorure qui est fonction du coefficient de complexation de  $MF_x$  et de la concentration en ions fluorure libres.

$$[F^-]_{Tot} = [F^-]_{Lib} + [MF_n] * \sum_{i=1}^i i\beta_i * [F^-]_{Lib}^i \quad (13)$$

Seule la concentration totale en  $MF_n$  est connue,  $[MF_n]$  représente la concentration en  $M$  sous la forme  $MF_n$  libre.

En combinant les relations (11) et (13), on obtient :

$$[F^-]_{Tot} = [F^-]_{Lib} + \frac{[M^{n+}]_{Tot}}{\alpha_{M/F}} * \sum_{i=1}^i i\beta_i * [F^-]_{Lib}^i \quad (14)$$

Le coefficient de complexation s'exprime en combinant les relations (10) et (11) sous la forme suivante :

$$\alpha_{M/F} = 1 + \sum_{i=1}^i \beta_i * [F^-]_{Lib}^i \quad (15)$$

En utilisant les relations (14) et (15) et en procédant de manière itérative, on ajuste la courbe calculée et les points expérimentaux en introduisant des valeurs numériques pour les constantes  $\beta_i$ . La simulation du coefficient de complexation en fonction de la concentration d'ions fluorure permet de déterminer un jeu de constantes de complexation,  $\beta_1; \beta_2; \beta_3; \beta_4$ .

Le diagramme de spéciation de  $MF_n$  est tracé à l'aide des valeurs de constante  $\beta_i$  et de l'expression suivante :

$$\% [MF_{(n+i)}^{i-}] = \frac{[MF_{(n+i)}^{i-}]}{[M^{n+}]_{Tot}} * 100 = \frac{\beta_i * [F^-]_{Lib}^i}{\alpha_{(M/F)}} * 100 \quad (16)$$

La méthode de calcul est identique pour tous les éléments étudiés.

## C. Etude du nickel

### C.1 Coefficient de diffusion et coefficient d'activité du nickel dans LiCl-KCl à 600°C

Une étude a été réalisée sur le nickel dans le but de déterminer le coefficient d'activité du nickel à partir de son coefficient de complexation afin d'exploiter la relation de fluoroacidité décrite dans le Chapitre II.

L'étude du nickel a été réalisée dans LiCl-KCl (59-41 mol%) contenant  $\text{NiCl}_2$  ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 600°C.

La Figure 1.1 montre les voltammogrammes enregistrés à des vitesses de balayage variant de 100 à 500 mV/s, en présence de  $\text{NiCl}_2$ . On observe le système redox  $\text{Ni(II)/Ni}$  caractérisé au cours du balayage aller par un pic de réduction ( $I_C$ ) à  $-1,32 \pm 0,01 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  et au cours du balayage retour par un pic d'oxydation ( $I_A$ ) à  $-1,22 \pm 0,01 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . L'allure du voltammogramme est classique d'un système redox soluble/solide.

La détermination du coefficient de diffusion du nickel a été réalisée à l'aide de la relation de Berzins et Delahay. La Figure 1.2 montre la variation de l'inverse du courant de pic en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage.

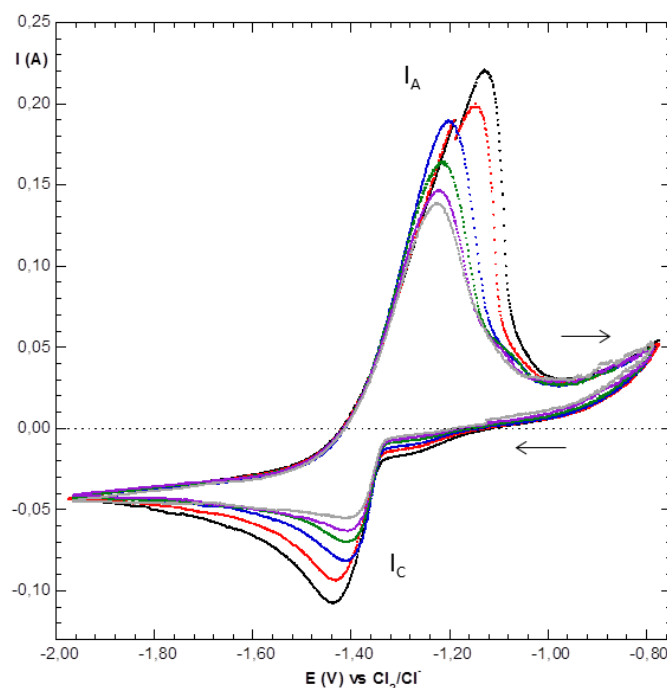


Figure 1.1: Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de  $\text{NiCl}_2$  ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à une vitesse de balayage de : (—) 500 mV/s, (---) 400 mV/s, (---) 300 mV/s, (---) 200 mV/s, (---) 150 mV/s, (---) 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,66 \text{ cm}^2$ ).

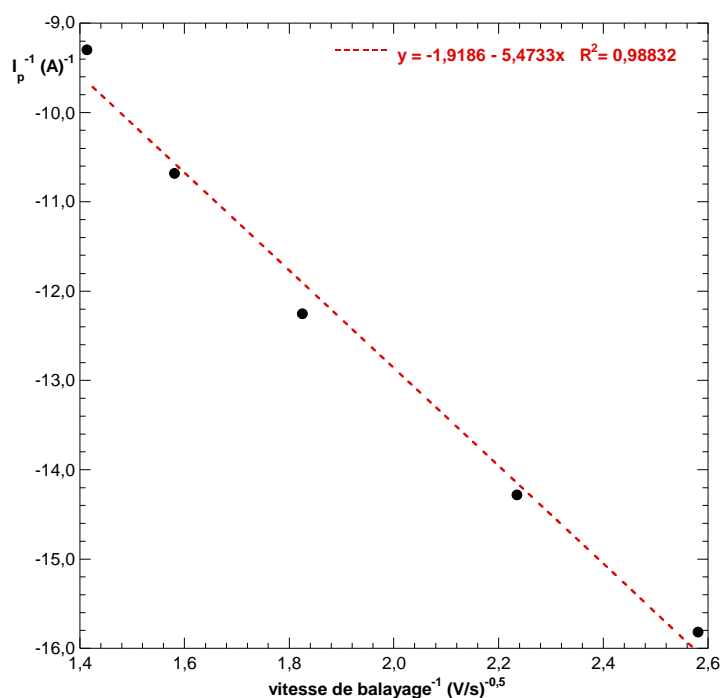


Figure 1.2 : Variation de l'inverse du courant de pic ( $I_p^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage dans LiCl-KCl à 600°C.

La pente de la droite permet de calculer le coefficient de diffusion de  $\text{NiCl}_2$  dans LiCl-KCl à 600°C. On trouve :

$$D_{\text{Ni(II)}} = 4,58 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

## C.2 Coefficient d'activité du nickel : sphère de solvation

Le coefficient d'activité du nickel a été reporté dans la Figure 1.3 et montre des valeurs différentes selon les études menées [10-13]. La principale différence est l'utilisation de différentes électrodes de travail. El Ghallali a utilisé une électrode de travail de carbone vitreux (●), ce qui peut expliquer une surestimation légère du coefficient de diffusion due à la modification de la surface par nucléation [12]. Deux autres études ont utilisé une électrode de travail de nickel (●, ●). La valeur calculée avec une électrode de travail de tungstène (●) est en accord avec les différents résultats de la littérature notamment avec l'étude menée par Lucas (●), utilisant également une électrode de travail en tungstène.

La Figure 1.4 montre les voltammogrammes enregistrés après chaque ajout d'ions fluorure sous forme LiF. On observe une légère diminution du potentiel d'équilibre du système  $\text{Ni(II)/Ni}$  vers des potentiels plus cathodiques après l'ajout des ions fluorure. La valeur du potentiel d'équilibre a été déterminée par mesure du potentiel à courant nul après électrodépôt de nickel à la surface de l'électrode de tungstène par électrolyse à -1.4 V vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  pendant 5 à 15 secondes. Le potentiel mesuré correspond au potentiel d'équilibre du système redox  $\text{Ni(II)/Ni}$ . La Figure 1.5 présente l'enregistrement du potentiel d'équilibre après chaque ajout des ions fluorure. Le potentiel diminue légèrement quand la concentration en ions fluorure augmente, ce qui montre une faible complexation du nickel (II) par les fluorures.

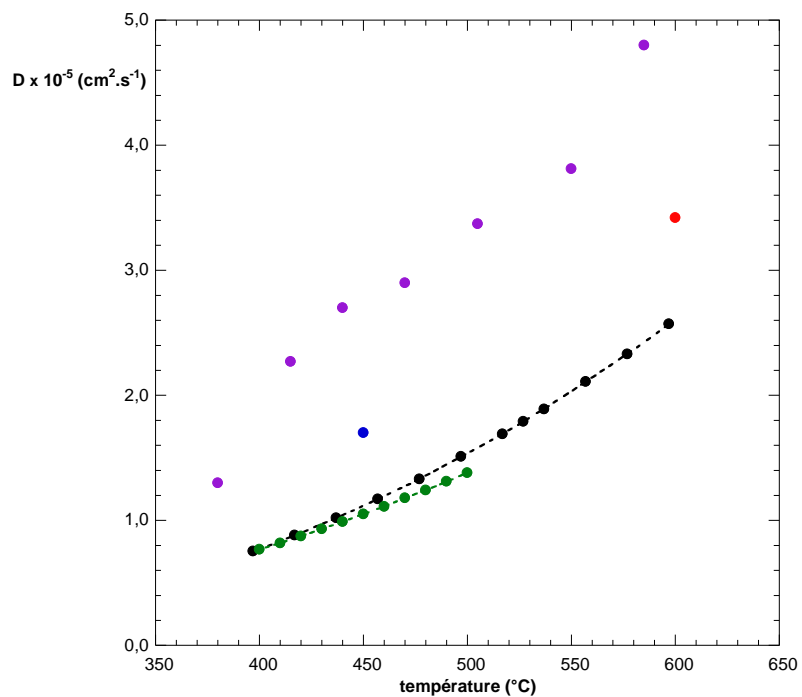


Figure 1.3 : Coefficient de diffusion de Ni(II) (●) en fonction de la température dans LiCl-KCl. D'autres résultats de la littérature : [10, ●], [11, ●], [12, ●], [13, ●].

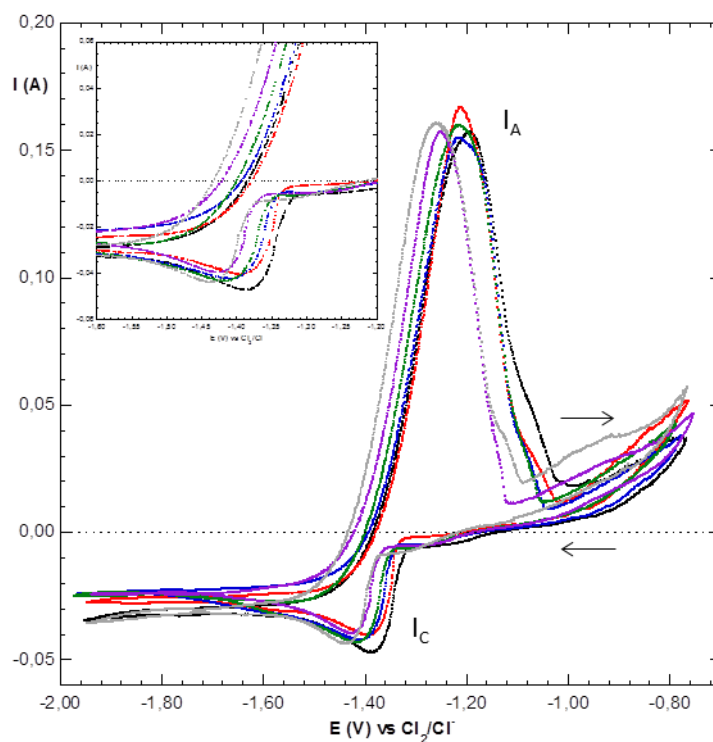


Figure 1.4 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de NiCl<sub>2</sub> (-----) (0,050 mol.kg<sup>-1</sup>) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène (S=0,66 cm<sup>2</sup>). Après chaque addition de LiF: 0,10 mol.kg<sup>-1</sup> (---), 0,20 mol.kg<sup>-1</sup> (---), 0,30 mol.kg<sup>-1</sup> (---), 0,75 mol.kg<sup>-1</sup> (---), 1,00 mol.kg<sup>-1</sup> (---).

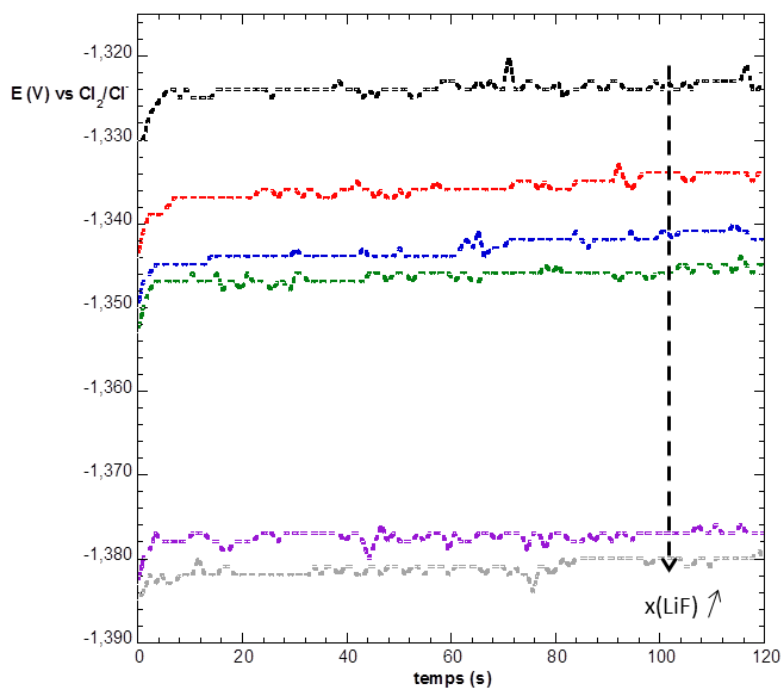


Figure 1.5: Enregistrement du potentiel à courant nul mesuré dans le mélange  $\text{LiCl-KCl}$  (59-41 mol%) à  $600^\circ\text{C}$  en présence de  $\text{NiCl}_2$  (-----) ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) sur une électrode de travail de tungstène recouverte d'un dépôt de nickel ( $S=0,66 \text{ cm}^2$ ). Après chaque addition de  $\text{LiF}$ :  $0,10 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---),  $0,20 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---),  $0,30 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---),  $0,75 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---),  $1,00 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---).

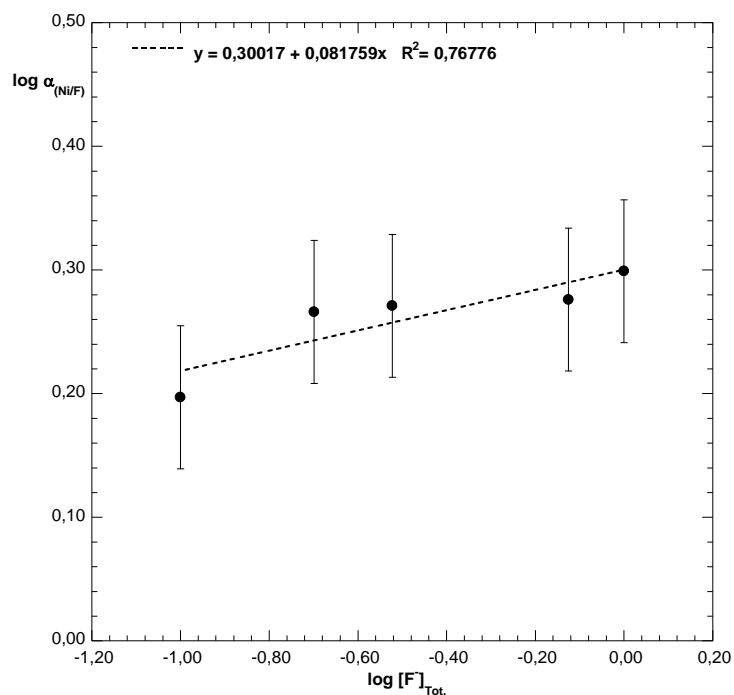


Figure 1.6 : Variation du coefficient de complexation du nickel en fonction de la concentration en ions fluorure en  $\text{mol.kg}^{-1}$  additionnés au milieu  $\text{LiCl-KCl}$  (59-41 mol%) à  $600^\circ\text{C}$ , points expérimentaux (●) et droite associée (-----).



Malgré les faibles variations du potentiel d'équilibre avec l'ajout des ions fluorure, nous avons poursuivi l'exploitation des résultats. L'ensemble de mesures (potentiel initial (sans addition d'ions fluorure) ( $E_i$ ) et potentiel d'équilibre après chaque addition d'ions fluorure ( $E_{(NiCl_2/Ni)}$ )) permet de calculer le coefficient de complexation de Ni(II) en fonction de la concentration d'ions fluorure, en utilisant la relation suivante :

$$\log \alpha_{Ni/F} = \frac{2F}{2,3RT} * (E_i - E_{(NiCl_2/Ni)}) \quad (17)$$

La variation du coefficient de complexation (Figure 1.6) est quasiment linéaire avec la concentration en fluorures. De la Figure 1.6, on déduit la relation suivante :

$$\log \alpha_{Ni/F} = 0,0818 * \log [F^-]_{Tot.} + 0,3002 \quad (18)$$

La pente est inférieure à 1, ce qui montre que la complexation de Ni (II) par les fluorures dans LiCl-KCl n'est pas mesurable.

Ceci indique une compétition entre les ions chlorure et les ions fluorure vis-à-vis de la complexation du nickel en solution. Cela est confirmé par le calcul thermodynamique qui montre une enthalpie de formation de  $NiF_2$  à partir de  $NiCl_2$  faiblement positive ( $K=2,13.10^{-3}$ ).

## D. Etude du thorium

### D.1 Coefficient de diffusion du thorium : influence de la température

La détermination du coefficient d'activité et du coefficient de diffusion du thorium a été réalisée dans LiCl-KCl (59-41 mol%) contenant  $0,067 \text{ mol.kg}^{-1}$  de  $ThF_4$  à  $480^\circ\text{C}$  et  $0,109 \text{ mol.kg}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$ . Concernant le coefficient d'activité du thorium dans LiCl-KCl aux deux températures, les résultats ont été présentés Chapitre II. Les valeurs mesurées sont dans LiCl-KCl à  $480^\circ\text{C}$  :

$$\log \gamma_{(ThF_4)} = -7,35 \pm 0,12$$

Et à  $600^\circ\text{C}$ :

$$\log \gamma_{(ThF_4)} = -6,30 \pm 0,12$$

La Figure 1.7 présente les voltammogrammes enregistrés à des vitesses de balayage variant de 400 à 70 mv/s, en présence de  $ThF_4$ .

Une étude a été effectuée pour déterminer le coefficient de diffusion du thorium dans LiCl-KCl à  $480^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ .

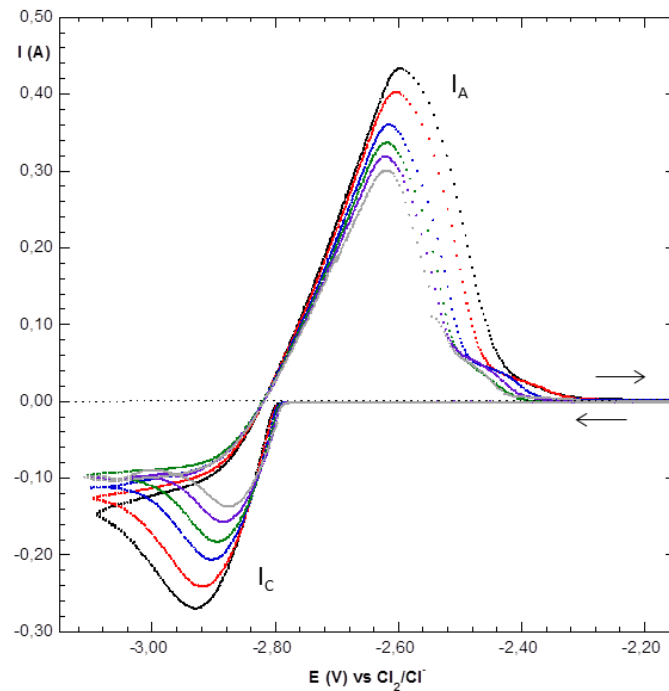


Figure 1.7 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 600°C en présence de ThF<sub>4</sub> (0,109 mol.kg<sup>-1</sup>) à une vitesse de balayage de : (-----) 400 mV/s, (---) 300 mV/s, (- - - -) 200 mV/s, (-. . .) 150 mV/s, (-. . . .) 100mV/s, (-----) 70mV/s sur une électrode de travail de tungstène (S=0,66 cm<sup>2</sup>).

La Figure 1.8 montre la variation de l'inverse du courant de pic en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage.

La pente de la droite permet d'accéder à la valeur du coefficient de diffusion du thorium dans LiCl-KCl à 600°C. La valeur calculée est :

$$D_{Th(IV)} = (4,49 \pm 0,08). 10^{-5} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}$$

Le calcul a également été effectué à une température de 480°C et la valeur calculée est :

$$D_{Th(IV)} = (2,54 \pm 0,08). 10^{-5} \text{ cm}^2 . \text{s}^{-1}$$

Ces deux valeurs ont été comparées à de précédents résultats donnés dans la littérature [14-18]. Les valeurs sont assez différentes variant de 0,4 à 1,5.10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> notamment dans une étude menée récemment par Pakhui (●,●) qui utilise plusieurs techniques électrochimiques pour déterminer le coefficient de diffusion du thorium dans LiCl-KCl à différentes températures [14] (Figure 1.9). Il est à noter également que la mesure réalisée dans le cadre de cette étude correspond au fluorure de thorium et non au chlorure de thorium.

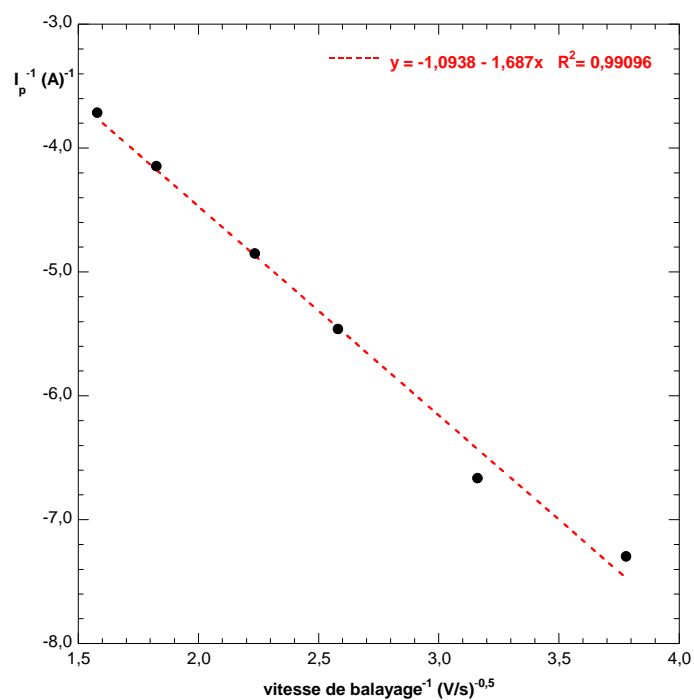


Figure 1.8 : Variation de l'inverse du courant de pic ( $I_p^{-1}$ ) en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage dans LiCl-KCl à 600°C.

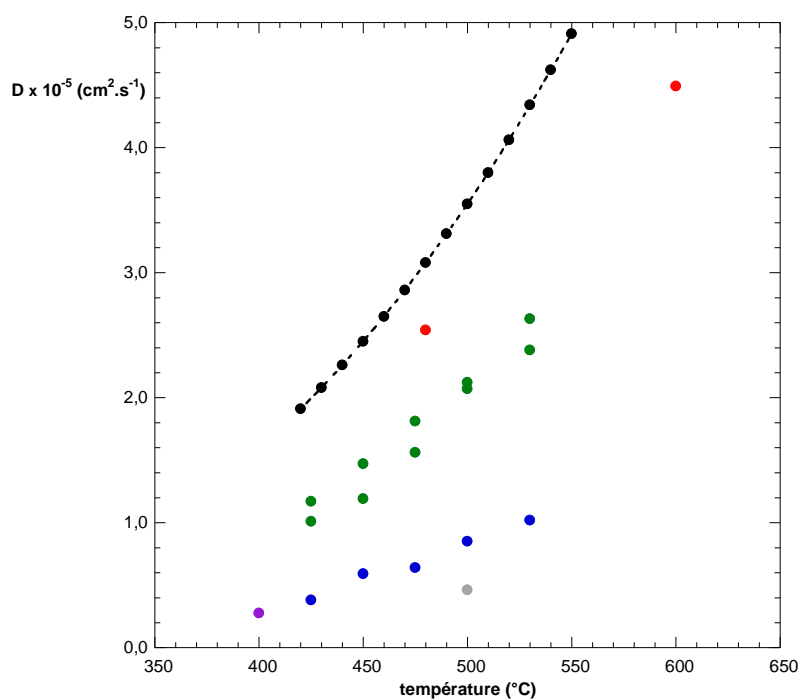


Figure 1.9 : Coefficients de diffusion de Th(IV) (●) en fonction de la température dans LiCl-KCl. D'autres résultats de la littérature : [15,16,●], [14,●,●], [17,●], [18,●].

## E. Etude de l'uranium

### E.1 Coefficient de diffusion et coefficient d'activité de l'uranium dans LiCl-KCl à 450°C

La détermination des coefficients d'activité et de diffusion de l'uranium ont été réalisés dans LiCl-KCl (59-41 mol%) contenant de  $UF_4$  ( $0,025 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 450°C.

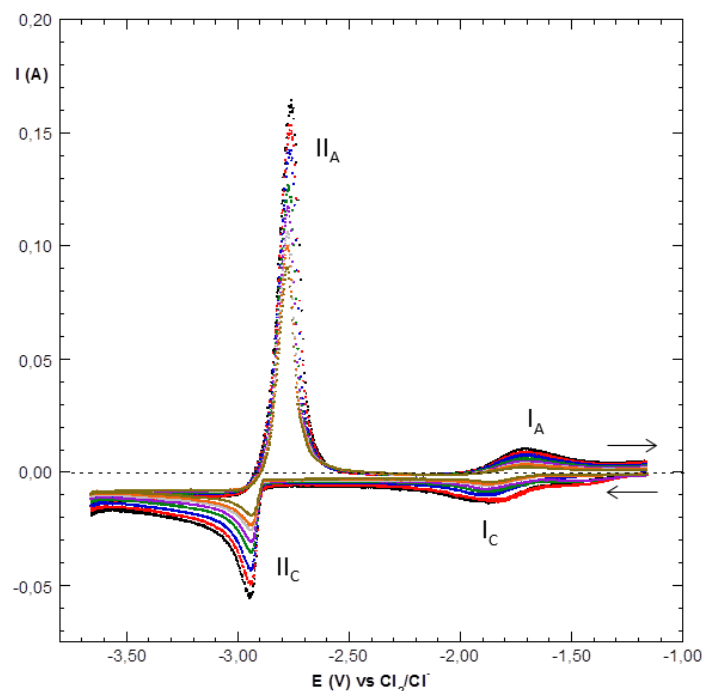
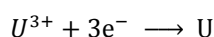
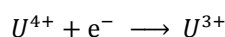


Figure 1.10 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 450°C en présence de  $UF_4$  ( $0,025 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à une vitesse de balayage de : (-----) 500 mV/s, (-.-.-.-) 400 mV/s, (-.-.-.-) 300 mV/s, (-.-.-.-) 200 mV/s, (-.-.-.-) 150 mV/s, (-.-.-.-) 100 mV/s, (-.-.-.-) 80 mV/s, (-.-.-.-) 50 mV/s sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,50 \text{ cm}^2$ ).

La Figure 1.10 présente les voltammogrammes enregistrés à des vitesses de balayage variant de 500 à 50 mV/s, en présence d' $UF_4$ . Deux systèmes redox sont observés sur les courbes voltammétriques. Le premier est caractéristique d'un système soluble/soluble et a été attribué au système redox  $U(IV)/U(III)$ . Il présente un pic de réduction,  $I_C$  à  $-1,82 \pm 0,01 \text{ V vs } Cl_2/Cl^-$  et un pic d'oxydation,  $I_A$  à  $-1,61 \pm 0,01 \text{ V vs } Cl_2/Cl^-$ . Le deuxième système a une allure caractéristique d'un système soluble/solide. Il est attribué au système redox  $U(III)/U$ . Il présente un pic de réduction,  $II_C$  à  $-2,89 \pm 0,01 \text{ V vs } Cl_2/Cl^-$  et un pic d'oxydation,  $II_A$  à  $-2,79 \pm 0,01 \text{ V vs } Cl_2/Cl^-$ . La réduction de l'uranium (IV) s'effectue donc selon deux étapes :



A 450°C, les potentiels standards calculés à partir des données thermodynamiques sont respectivement de -1,036 et -2,447 V vs  $Cl_2/Cl^-$ , pour les systèmes  $UF_4/UF_3$  et  $UF_3/U$ . La comparaison entre potentiels calculés et potentiels expérimentaux permet de calculer la valeur du coefficient d'activité pour les deux composés solubles stables de l'uranium dans LiCl-KCl à 450°C.

Ainsi la valeur des coefficients d'activité de U(IV) et U(III) dans LiCl-KCl à 450°C sont :

$$\log \gamma_{(UF_4)} = -2,49 \pm 0,03$$

$$\log \gamma_{(UF_3)} = -6,28 \pm 0,03$$

Masset [19] a déterminé à 450°C le coefficient d'activité d'UCl<sub>3</sub>, qui est de -1,81.

On constate que le coefficient d'activité de l'uranium (III) sous forme fluorure est plus petit que sous forme chlorure, ce qui est en accord avec le calcul thermodynamique, qui montre que l'enthalpie de formation de UCl<sub>3</sub> à partir de UF<sub>3</sub> est positive ( $K=2,55.10^{-3}$ ) et donc que la forme fluorure est plus stable que la forme chlorure. Shirai [20] a déterminé à 450°C un coefficient d'activité d'UCl<sub>4</sub> de -2,96.

Une étude a été effectuée pour déterminer le coefficient de diffusion de l'uranium dans LiCl-KCl à 450°C. Seul le coefficient de diffusion de l'uranium (IV) (sur les deux systèmes) a pu être déterminé dans cette étude. La variation de l'inverse du courant de pic en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire. La pente de la droite permet de calculer le coefficient de diffusion de l'uranium (IV) dans LiCl-KCl à 450°C. La valeur calculée est :

$$D_{U(IV)} = (6,27 \pm 0,08). 10^{-6} \text{ cm}^2. \text{s}^{-1}$$

Cette valeur a été comparée avec différents résultats de la littérature, les résultats de Masset [19] et ceux de Kuznetsov [21] qui a établi la relation d'Arrhenius pour le coefficient de diffusion :

$$D_{U(IV)} = 3,47. 10^{-3} \exp \left( -\frac{37450}{RT (K)} \right) \quad (19)$$

Le coefficient de diffusion de l'uranium (IV) déterminé à l'aide de cette équation à 450°C est de  $6,83.10^{-6} \text{ cm}^2. \text{s}^{-1}$ . Une étude réalisée avec de l'uranium (III) en solution [22], a permis de déterminer à 500°C un coefficient de diffusion de  $1,04.10^{-5} \text{ cm}^2. \text{s}^{-1}$  pour l'uranium (III) et de  $6,72.10^{-6} \text{ cm}^2. \text{s}^{-1}$  pour l'uranium (IV). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans notre étude.

## E.2 Coefficient d'activité de l'uranium : influence de deux degrés d'oxydation

Le principe de détermination des constantes de complexation reste identique. La particularité de l'uranium est sa forte affinité avec les ions oxyde. Ainsi est-il nécessaire de purifier le bain avec un balayage de HCl gazeux pendant 15 à 30 min. La Figure 1.11 montre l'importance du balayage d'HCl. Une courbe stationnaire est réalisée par échantillonnage de chronoampérogrammes (Figure 1.12). Cette courbe montre clairement les deux vagues de réduction, la première correspondant à un électron échangé (U(IV)/U(III)) et la seconde à 4 électrons échangés (U(IV)/U).

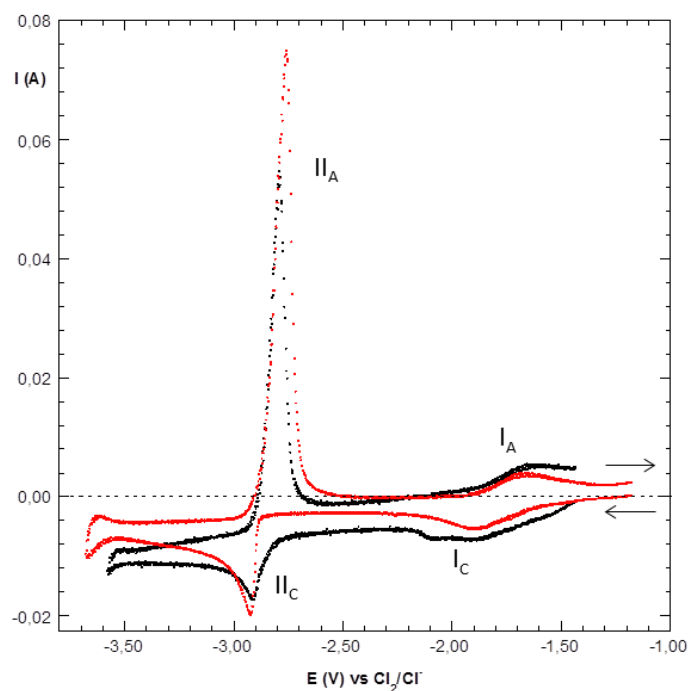


Figure 1.11 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 450°C en présence de  $UF_4$  (0,025 mol.kg<sup>-1</sup>) à une vitesse de balayage de 200 mV/S, (—) avant purification avec HCl et (---) après purification avec HCl sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,50$  cm<sup>2</sup>).

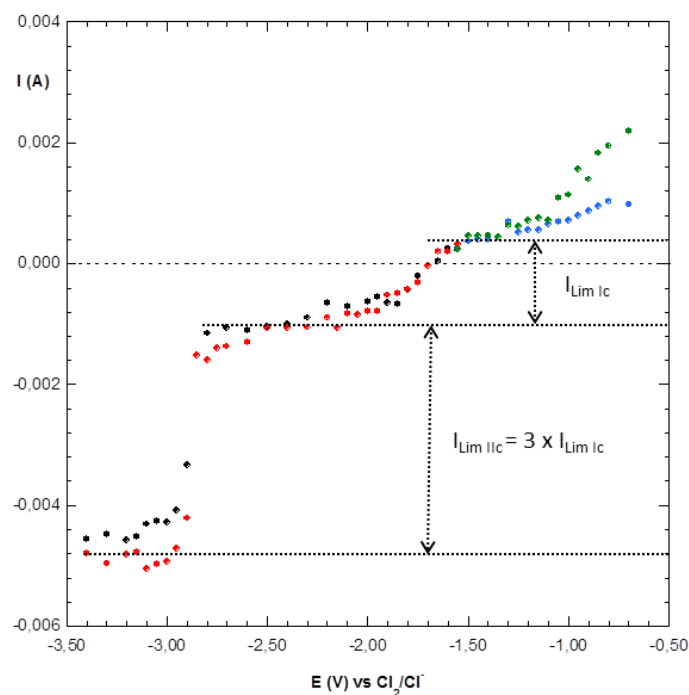


Figure 1.12 : Courbe stationnaire obtenue par échantillonnage des chronoampéromètres réalisés dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 450°C en présence de  $UF_4$  (0,025 mol.kg<sup>-1</sup>), anodique : (●) aller et (●) retour, cathodique : (●) aller et (●) retour sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,50$  cm<sup>2</sup>).

La Figure 1.13 montre l'influence de l'addition d'ions fluorure sur les systèmes redox de l'uranium. La variation du potentiel d'équilibre du système redox  $\text{UF}_4/\text{UF}_3$  est difficilement exploitable. Les constantes de complexation ne peuvent pas être calculées pour le premier système redox. Il n'est pas possible non plus de calculer les constantes de complexation pour le système redox  $\text{UF}_3/\text{U}$ , car, en présence d'uranium (IV), on ne peut pas déterminer précisément le potentiel d'équilibre  $\text{U(III)}/\text{U}$ . Pour suivre l'influence de l'addition d'ions fluorure sur le système redox  $\text{U(III)}/\text{U}$ , il est nécessaire de n'avoir que de l'uranium (III) en solution. Nous avons choisi de produire  $\text{UF}_3$  par oxydation anodique d'une plaque d'uranium métallique.

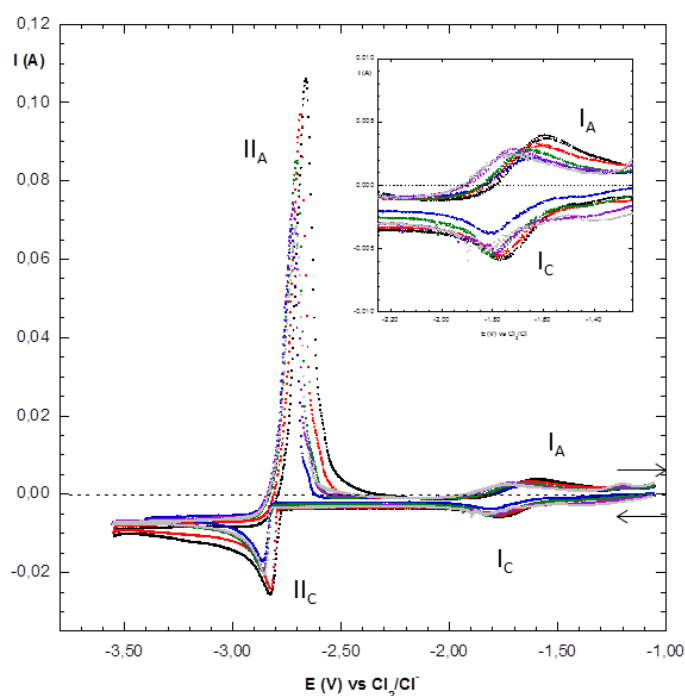


Figure 1.13 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 450°C en présence de  $\text{UF}_4$  (-----) ( $0,025 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,50 \text{ cm}^2$ ). Après chaque addition de LiF:  $0,025 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---),  $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$  (----),  $0,10 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,20 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,30 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----).

Une étude préliminaire de production d'uranium (III) à partir d'une plaque d'uranium métal a été réalisée. Le principe d'électrolyse de l'uranium métal a déjà été mis en œuvre dans diverses publications [23-25]. Le principe consiste à introduire une plaque d'uranium dans un sel LiCl-KCl purifié au préalable par un balayage en HCl gazeux puis de prendre un contact électrique à l'aide d'une tige métallique (sans contact avec le sel) et de réaliser une électrolyse de la plaque en imposant un potentiel de -2,70 V vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . Le temps de l'électrolyse permet de contrôler la quantité d'uranium (III) produit. La Figure 1.14 montre une photographie de la cellule électrochimique dans laquelle une plaque d'uranium est plongée avant d'appliquer un potentiel puis pendant l'application du potentiel. On observe un panache rouge/violet très foncé s'échapper de la plaque, qui caractérise l'oxydation de la plaque d'uranium et la production de l'uranium (III). A la fin de l'électrolyse la solution est de couleur violet très foncé. Une étude du sel LiCl-KCl- $\text{UCl}_3$  par spectroscopie UV-Visible présente une même couleur de sel fondu [25].

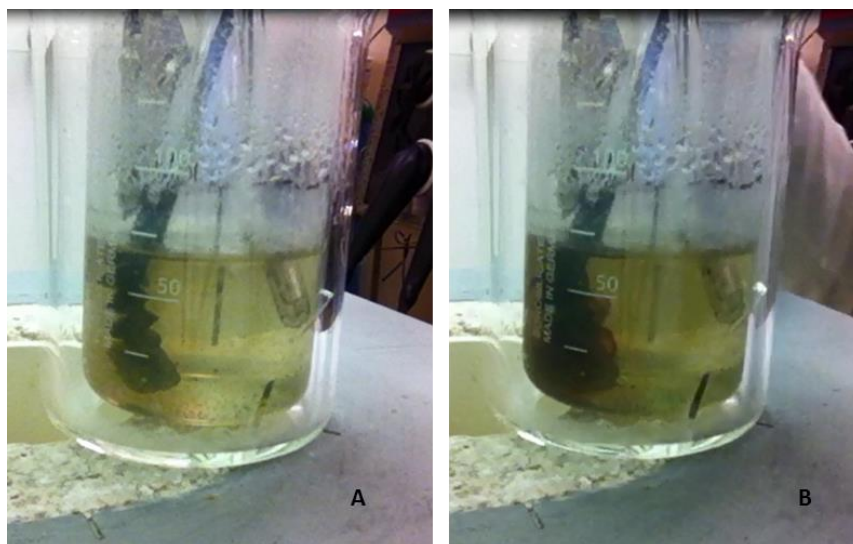


Figure 1.14 : Photographie de la cellule électrochimique contenant un mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) où une plaque d'uranium (1,4 g) est plongée avant (A) l'électrolyse et pendant (B) à 500°C.

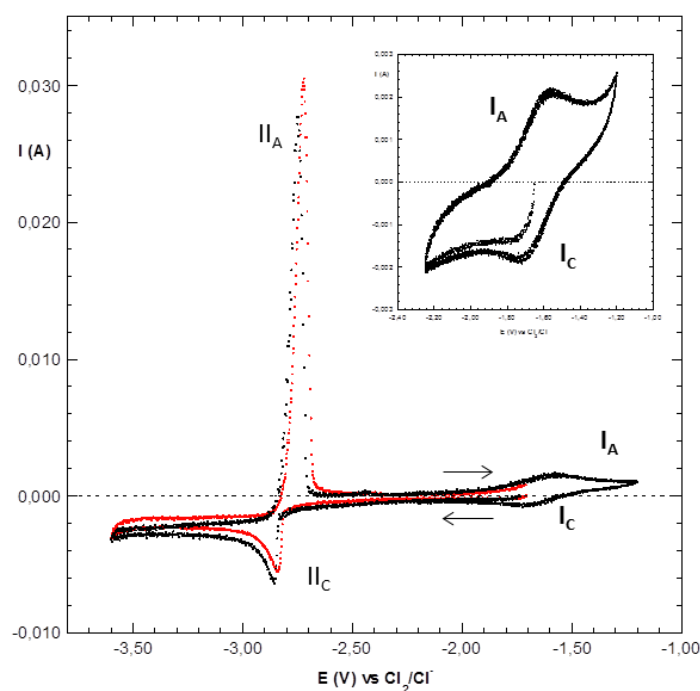


Figure 1.15 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 500°C en présence d' $\text{UCl}_3$  ( $0,015 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) produit par électrolyse d'une plaque d'uranium métal à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV/s}$  sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,50 \text{ cm}^2$ ).

Après avoir introduit par électrolyse d'une plaque d'uranium métal  $0,015 \text{ mol.kg}^{-1}$  d'uranium (III), le potentiel à courant nul mesuré sur l'électrode de tungstène est de  $-1,75 \text{ V vs Cl}_2/\text{Cl}^-$  alors qu'en présence d'uranium (IV) seul, on mesure un potentiel à courant nul de  $-1,25 \text{ V vs Cl}_2/\text{Cl}^-$ . La Figure 1.15 présente le voltammogramme obtenu dans le sel fondu contenant l'uranium (III). Le premier pic de réduction a disparu. Le premier système observable est le système U(III)/U. Le balayage vers les potentiels anodiques montre le système U(III)/U(IV). La réalisation de la courbe intensité-potentiel en régime stationnaire (Figure 1.16) confirme la présence d'uranium (III) seul en solution.



Deux systèmes sont observables avec un échange de 3 électrons vers les potentiels cathodiques (système U(III)/U) et un échange de 1 électron vers les potentiels anodiques (U(III)/U(IV)) avec cette fois, un courant anodique.

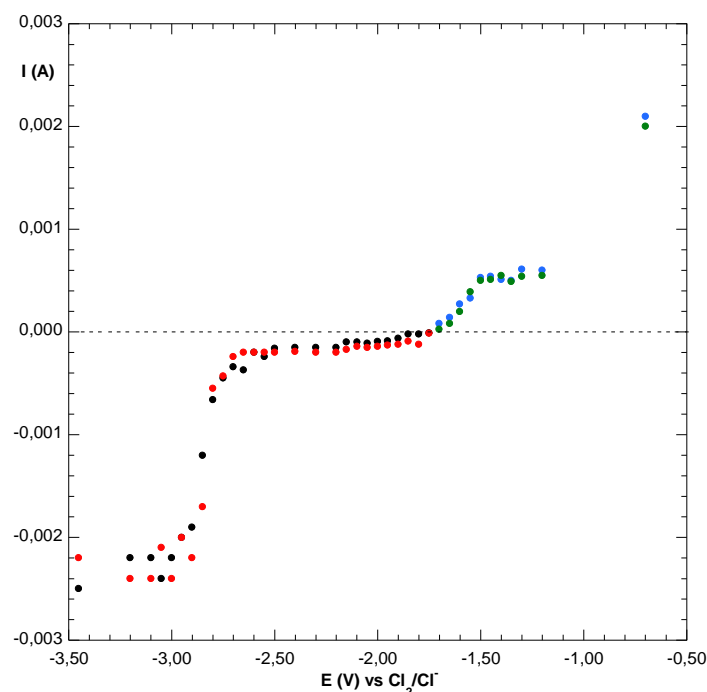


Figure 1.16 : Courbe stationnaire obtenue par échantillonnage des chronoampérogrammes réalisés dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 500°C en présence d' $\text{UCl}_3$  ( $0,015 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) produit par électrolyse d'uranium métal, anodique : (●) aller et (●) retour, cathodique : (●) aller et (●) retour sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,50 \text{ cm}^2$ ).

On constate qu'avec le temps le potentiel redox du sel augmente, ce qui indique qu'une partie de l'uranium (III) est oxydée en uranium (IV). La présence de traces d'oxydes ou d'eau en solution produit  $\text{UO}_2$  à partir de  $\text{UCl}_3$ . La Figure 1.17 montre un dépôt noir au fond du bécher après deux jours. Par ailleurs, plus aucun signal électrochimique n'est visible par voltammétrie cyclique. Cela signifie que la totalité de l'uranium a précipité.



Figure 1.17 Photographie du mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) en présence d' $\text{UCl}_3$  ( $0,015 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) produit par électrolyse d'uranium métal à 500°C après deux jours de repos.

## F. Etude du néodyme

### F.1 Coefficient de diffusion et coefficient d'activité du néodyme dans LiCl-KCl à 480°C

La détermination des coefficients d'activité et de diffusion du néodyme a été réalisée dans LiCl-KCl (59-41 mol%) contenant  $\text{NdF}_3$  ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 480°C. La Figure 1.18 présente les différents voltammogrammes enregistrés en fonction de la vitesse de balayage, de 500 à 50 mv/s, en présence de  $\text{NdF}_3$ . On observe sur les voltammogrammes un seul pic de réduction,  $I_c$  à  $-3,37 \pm 0,01$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  et un pic d'oxydation,  $I_A$  à  $-3,29 \pm 0,01$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . Ces pics sont caractéristiques du système redox  $\text{NdF}_3/\text{Nd}$ . A 480°C le potentiel standard thermodynamique calculé est de  $-2,961 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . La comparaison entre les potentiels calculé et expérimental permet de déterminer la valeur du coefficient d'activité du néodyme dans LiCl-KCl à 450°C qui est :

$$\log \gamma_{(\text{NdF}_3)} = -5,57 \pm 0,03$$

Une étude menée par Bermejo [26] a conduit à la détermination d'un coefficient d'activité du néodyme dans LiCl-KCl à 450°C égale à  $-3,52$ , en introduisant du néodyme sous forme chlorure. On constate que la valeur du coefficient d'activité du néodyme sous forme fluorure est plus petite, ce qui est en accord avec le calcul thermodynamique, qui montre que l'enthalpie de formation de  $\text{NdCl}_3$  à partir de  $\text{NdF}_3$  est positive ( $K=1,09.10^{-3}$ ), ainsi la forme fluorure est plus stable que la forme chlorure.

Une étude a été réalisée pour déterminer le coefficient de diffusion du néodyme dans LiCl-KCl à 480°C. La variation de l'inverse du courant de pic a été tracée en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage. La pente de la droite permet de déterminer le coefficient de diffusion du néodyme dans LiCl-KCl à 480°C. La valeur calculée est :

$$D_{\text{Nd(III)}} = (1,40 \pm 0,08). 10^{-5} \text{ cm}^2. \text{s}^{-1}$$

Cette valeur a été comparée à différents résultats de la littérature, Zhao [27] détermine un coefficient de diffusion du néodyme à 450°C de  $1,13.10^{-5} \text{ cm}^2. \text{s}^{-1}$ , Bard [28] et Fukasawa [29] à 550°C déterminent respectivement  $2,30.10^{-5} \text{ cm}^2. \text{s}^{-1}$  et  $1,66.10^{-5} \text{ cm}^2. \text{s}^{-1}$ .

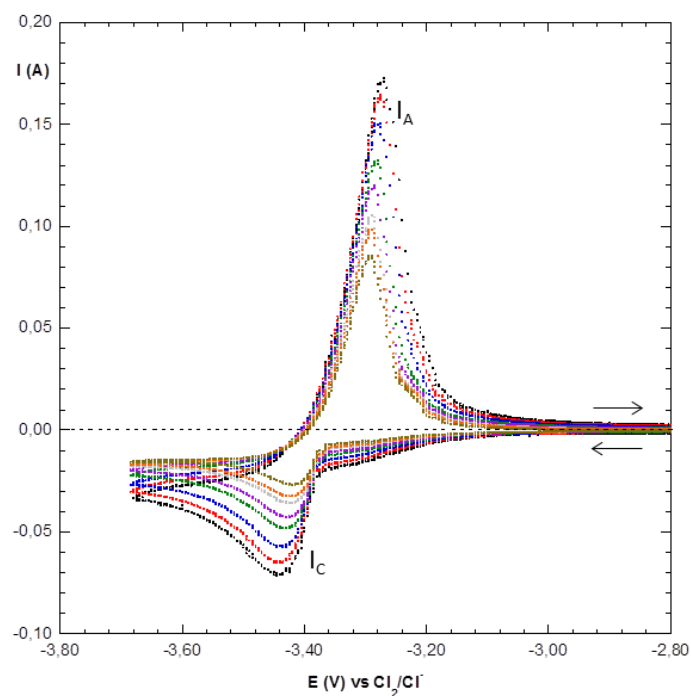


Figure 1.18 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C en présence de  $\text{NdF}_3$  (0,050 mol.kg<sup>-1</sup>) à une vitesse de balayage de : (-----) 500 mV/S, (- - - - -) 400 mV/s, (- . . . .) 300 mV/s, (- - - - -) 200 mV/s, (- - - - -) 150 mV/s, (- - - - -) 100 mV/s, (- - - - -) 80 mV/s, (- - - - -) 50 mV/s sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,35 \text{ cm}^2$ ).

## F.2 Solvatation du néodyme par les ions fluorure

La Figure 1.19 montre les différents voltammogrammes enregistrés après chaque ajout d'ions fluorure sous forme LiF. Le potentiel d'équilibre de réduction du couple  $\text{NdF}_3/\text{Nd}$  subit un fort déplacement vers des potentiels cathodiques lors d'ajout du fluorure de lithium. Cela montre une forte stabilité du néodyme vis-à-vis des ions fluorure. La Figure 1.20 montre les différentes mesures de potentiel à courant nul mesuré sur une électrode de tungstène recouverte néodyme métal obtenu par électrolyse pendant 5 à 15 secondes à un potentiel imposé de -3,600 V vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  après chaque ajout d'ions fluorure. Ainsi que nous l'avons observé sur les voltammogrammes, le potentiel diminue avec l'augmentation des ions fluorure dans le sel fondu.

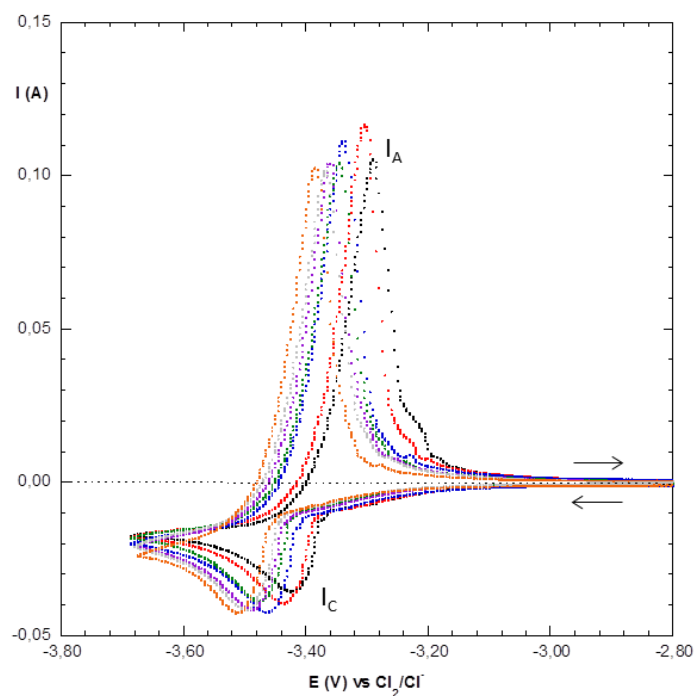


Figure 1.19 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C en présence de  $\text{NdF}_3$  (-----) ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV/s}$  sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,35 \text{ cm}^2$ ). Après chaque addition de LiF:  $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,10 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,20 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,25 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,30 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----).

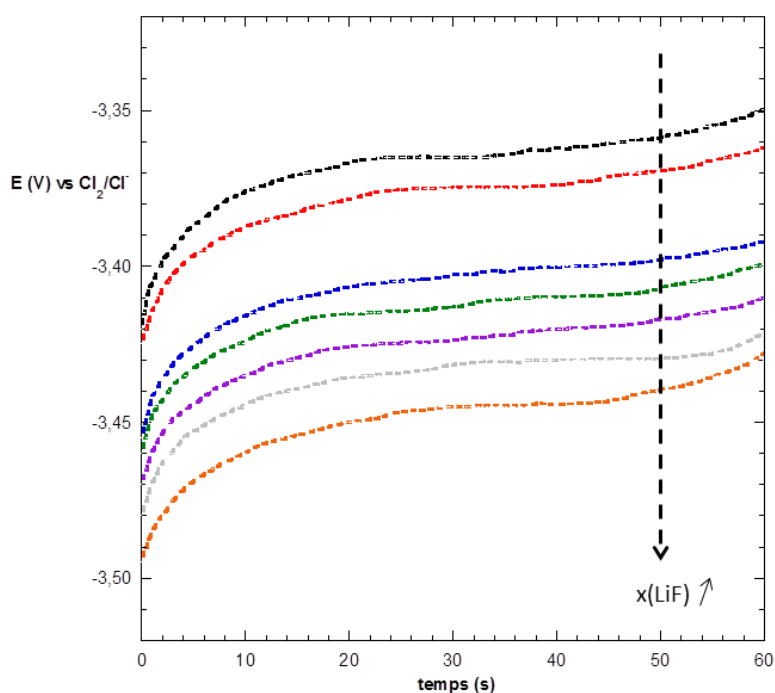


Figure 1.20 : Potentiel d'équilibre mesuré dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C en présence de  $\text{NdF}_3$  (-----) ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) sur une électrode de travail de tungstène recouverte un dépôt de néodyme métal ( $S=0,35 \text{ cm}^2$ ). Après chaque addition de LiF:  $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,10 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,20 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,25 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,30 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----).

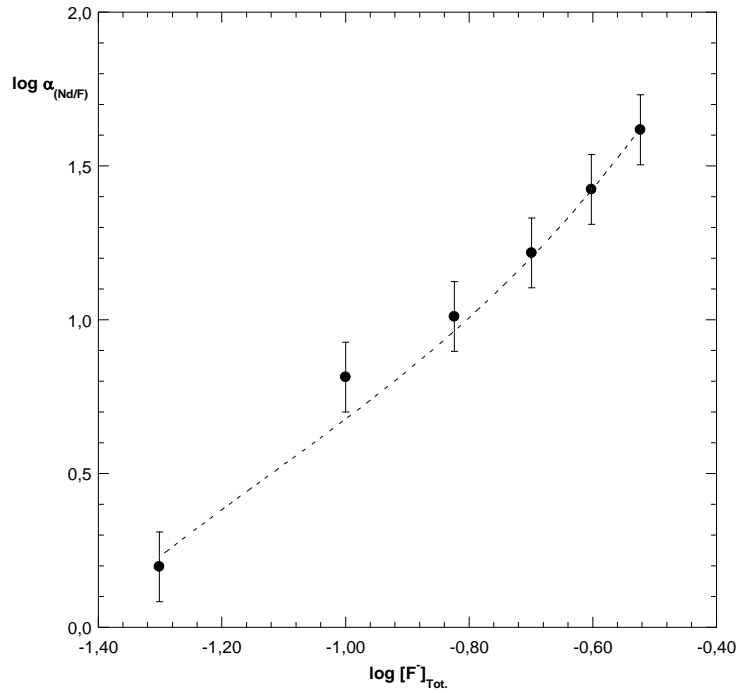


Figure 1.21 : Variation du coefficient de complexation du néodyme en fonction de la concentration d'ions fluorure en  $\text{mol.kg}^{-1}$  dans le milieu LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C, points expérimentaux (●) et la courbe de simulation associée (-----).

La mesure du potentiel initial (avant l'addition d'ions fluorure) ( $E_i$ ) et la mesure du potentiel d'équilibre après chaque addition d'ions fluorure ( $E_{(NdF_3/Nd)}$ ) permettent de tracer la variation du coefficient de complexation en fonction de la concentration en ions fluorure, en utilisant la relation suivante :

$$\log \alpha_{Nd/F} = \frac{2F}{2,3RT} * (E_i - E_{(NdF_3/Nd)}) \quad (20)$$

La Figure 1.21 montre l'évolution du coefficient de complexation avec la concentration en ions fluorure. La simulation du coefficient de complexation en fonction de la concentration d'ions fluorure a été réalisée avec les paramètres suivant :

$$\beta_1 = 5 ; \beta_2 = 1100 ; \beta_3 = 1750 ; \beta_4 = 1300$$

Les constantes de complexation sont grandes ce qui montre une forte complexation du néodyme par les ions fluorure. La constante  $\beta_4$  est difficile à évaluer étant donné que la concentration en ions fluorure est relativement élevée et que, par conséquent, le poids de cette constante par rapport aux autres est faible.

Le diagramme de spéciation du néodyme à 480°C, Figure 1.22 a été tracé à l'aide des valeurs de constante  $\beta_i$  et de l'expression suivante :

$$\% [NdF_{(3+i)}^{i-}] = \frac{[NdF_{(3+i)}^{i-}]}{[Nd(III)]_{Tot.}} * 100 = \frac{\beta_i * [F^-]_{Lib.}^i}{\alpha_{(Nd/F)}} * 100 \quad (21)$$

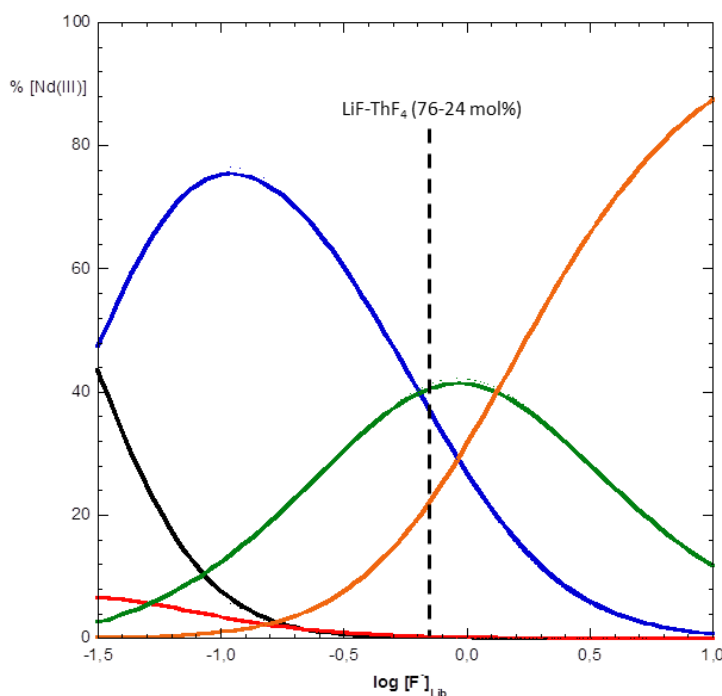


Figure 1.22 : Diagramme de spéciation du néodyme à 480°C calculé utilisant les constantes  $\beta_i$  déterminées par la simulation des points expérimentaux :  $[NdF_3]$  (-----),  $[NdF_4]^-$  (-----),  $[NdF_5]^{2-}$  (-----),  $[NdF_6]^{3-}$  (-----),  $[NdF_7]^{4-}$  (-----).

La connaissance des constantes  $\beta_i$  permet de calculer la concentration des fluorures libres  $[F^-]_{Lib}$  dans le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) en présence de NdF<sub>3</sub> à une concentration donnée. Dans ce sel fondu, les concentrations de  $[Th(IV)]_{Tot}$  et  $[F^-]_{Tot}$  sont respectivement de 2,56 mol.kg<sup>-1</sup> et 8,11 mol.kg<sup>-1</sup>.

On ajoute 0,02 mol% de NdF<sub>3</sub> au sel fondu, cette valeur correspond approximativement à la fraction molaire des produits de fission présents dans le sel combustible au cours du fonctionnement du réacteur à sel fondu (calculé par la neutronique). La concentration en fluorures libres est déterminée en considérant les contributions du thorium et du néodyme, la valeur calculée est égale à :

$$[F^-]_{Lib} = 0,667 \text{ mol.kg}^{-1}$$

Cette valeur reportée sur la Figure 1.22 montre que les complexes les plus stables dans le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) ont une coordinence de 6. La valeur du coefficient de complexation a également été calculée, ce qui permet de déduire les coefficients d'activité suivants :

$$\log \gamma_{(ThF_4)} = -1,87 \pm 0,12$$

$$\log \gamma_{(NdF_3)} = -2,70 \pm 0,12$$

La comparaison des coefficients d'activité du thorium et du néodyme montre une plus grande interaction des fluorures avec le néodyme qu'avec le thorium dans le sel combustible.

## G. Etude du lanthane

### G.1 Coefficient de diffusion et coefficient d'activité du lanthane dans LiCl-KCl à 480°C

La détermination du coefficient d'activité et de diffusion du lanthane a été réalisée dans LiCl-KCl (59-41 mol%) contenant du  $\text{LaF}_3$  ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à 480°C.

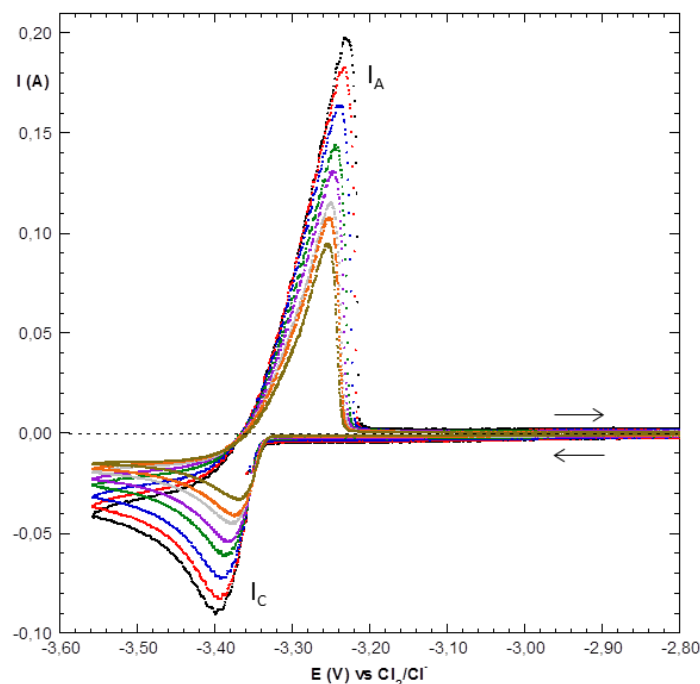


Figure 1.23 : Voltammogrammes obtenus dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C en présence de  $\text{LaF}_3$  ( $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à une vitesse de balayage de : (-----) 500 mV/S, (---) 400 mV/s, (---) 300 mV/s, (---) 200 mV/s, (---) 150 mV/s, (---) 100 mV/s, (---) 80 mV/s, (---) 50 mV/s sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,47 \text{ cm}^2$ ).

La Figure 1.23 présente les voltammogrammes enregistrés à des vitesses de balayage variant de 500 à 50 mV/s, en présence de  $\text{LaF}_3$ . On observe le système redox  $\text{LaF}_3/\text{La}$  caractérisé par un pic de réduction,  $I_c$  à  $-3,36 \pm 0,01 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  et un pic d'oxydation,  $I_a$  à  $-3,24 \pm 0,01 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . A 480°C, le potentiel standard thermodynamique calculé est de  $-3,059 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . La différence entre le potentiel calculé et le potentiel expérimental permet de déterminer la valeur du coefficient d'activité du lanthane dans LiCl-KCl à 450°C. Ainsi la valeur du coefficient d'activité du lanthane dans LiCl-KCl à 480°C est :

$$\log \gamma_{(\text{LaF}_3)} = -3,50 \pm 0,03$$

Bermejo [26] a calculé un coefficient d'activité du lanthane dans LiCl-KCl à 450°C égal à -2,27, en introduisant du lanthane sous forme chlorure. On constate que le coefficient d'activité du lanthane sous forme fluorure est légèrement plus petit que sous forme chlorure, ce qui est en accord avec le calcul thermodynamique, qui montre que l'enthalpie de formation de  $\text{LaCl}_3$  à partir de  $\text{LaF}_3$  est positive ( $K=4,62.10^{-3}$ ), ainsi la forme fluorure est plus stable que la forme chlorure. Néanmoins, on constate que le lanthane semble moins stabilisé sous forme fluorure en milieu chlorure que le néodyme.

Une étude a été effectuée pour déterminer le coefficient de diffusion du lanthane dans LiCl-KCl à 480°C. La variation de l'inverse du courant de pic en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage. La valeur de la pente permet de calculer le coefficient de diffusion du lanthane dans LiCl-KCl à 480°C. La valeur calculée est :

$$D_{La(III)} = (1,14 \pm 0,08) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette valeur a été comparée à plusieurs résultats de la littérature, en particulier, Castrillejo [30] et Lantelme [31] qui, à 450°C, déterminent respectivement  $1,17 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $1,47 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui est en bon accord avec nos résultats.

## G.2 Solvation du lanthane par les ions fluorure

La Figure 1.24 présente les différents voltammogrammes enregistrés après chaque ajout d'ions fluorure sous forme LiF. Le potentiel d'équilibre du couple  $\text{LaF}_3/\text{La}$  se déplace vers des potentiels cathodiques lors de l'ajout de fluorure de lithium. Cela montre une stabilité du lanthane vis-à-vis des ions fluorure plus grande par rapport aux ions chlorure.

La Figure 1.25 montre l'enregistrement du potentiel à courant nul d'une électrode de tungstène recouverte d'un dépôt de lanthane réalisé par électrolyse pendant 5 à 15 secondes à un potentiel de -3,60 V vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  après chaque ajout d'ions fluorure. Le potentiel diminue quand la concentration en ions fluorure dans le sel fondu augmente.

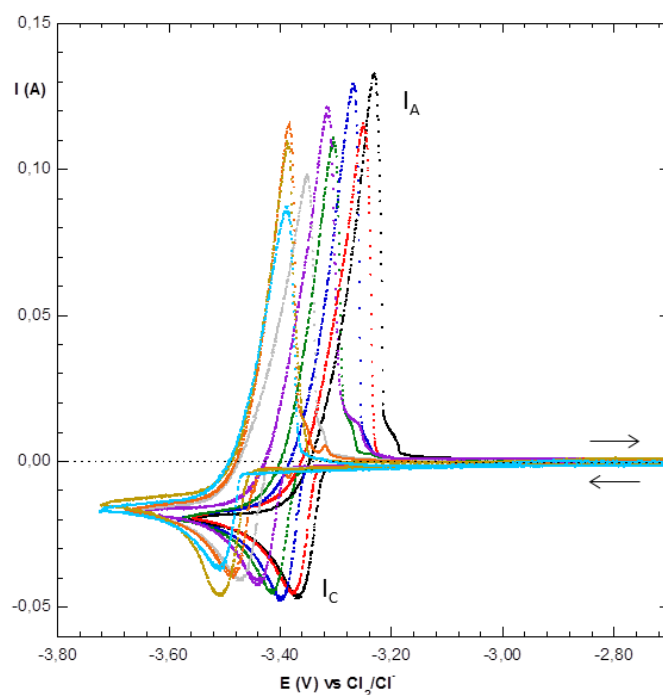


Figure 1.24 : Voltammogramme obtenu dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C en présence de  $\text{LaF}_3$  (-----) ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une électrode de travail de tungstène ( $S=0,47 \text{ cm}^2$ ). Après chaque addition de LiF:  $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---),  $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---),  $0,20 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---),  $0,30 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---),  $1,07 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---),  $1,46 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---),  $1,84 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---),  $2,23 \text{ mol.kg}^{-1}$  (---).



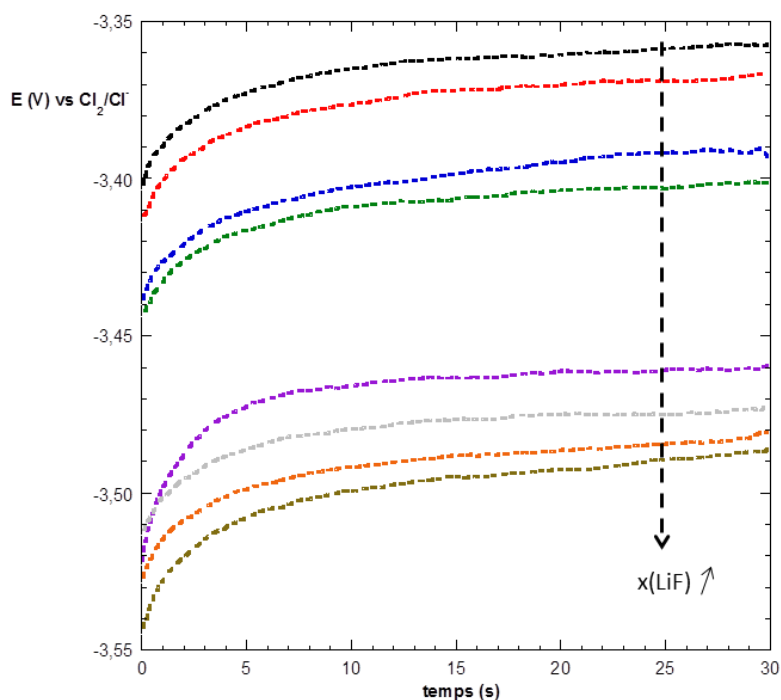


Figure 1.25 : Potentiel à courant nul mesuré dans le mélange LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C en présence de  $\text{LaF}_3$  (-----) ( $0,050 \text{ mol.kg}^{-1}$ ) sur une électrode de travail de tungstène recouverte d'un dépôt de néodyme ( $S=0,47 \text{ cm}^2$ ). Après chaque addition de LiF:  $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,20 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $0,30 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $1,07 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $1,46 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $1,84 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----),  $2,23 \text{ mol.kg}^{-1}$  (-----).

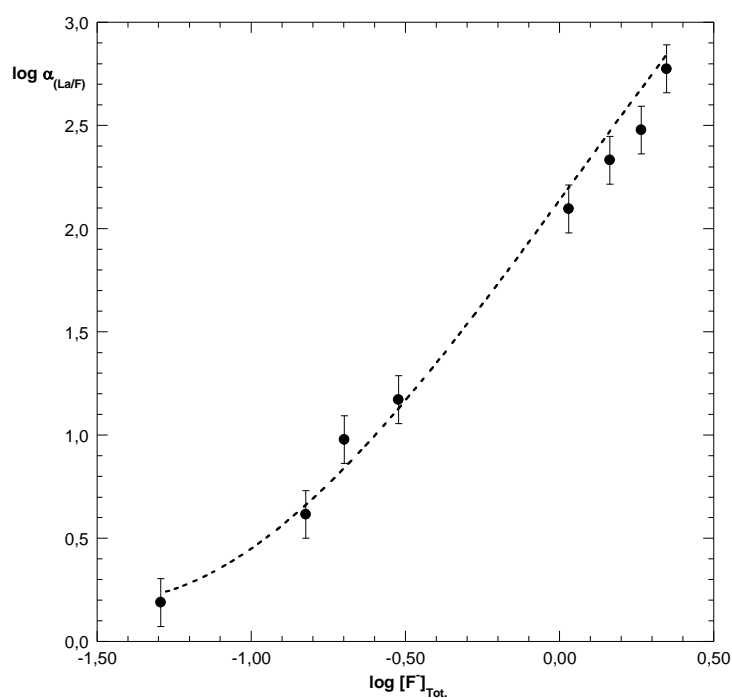


Figure 1.26 : Variation du coefficient de complexation du lanthane en fonction de la concentration d'ions fluorure en  $\text{mol.kg}^{-1}$  additionné au milieu LiCl-KCl (59-41 mol%) à 480°C, points expérimentaux (●) et la courbe associée (-----).

La mesure du potentiel initial (sans addition d'ions fluorure) ( $E_i$ ) et la mesure du potentiel d'équilibre après chaque addition d'ions fluorure ( $E_{(\text{LaF}_3/\text{La})}$ ) permettent de tracer la variation du coefficient de complexation en fonction de la concentration en ions fluorure, en utilisant la relation suivante :

$$\log \alpha_{La/F} = \frac{2F}{2,3RT} * (E_i - E_{(LaF_3/La)}) \quad (28)$$

La Figure 1.26 montre l'évolution du coefficient de complexation avec la teneur en ions fluorure. La simulation du coefficient de complexation en fonction de la concentration d'ions fluorures a été réalisée avec les paramètres suivant :

$$\beta_1 = 30 ; \beta_2 = 130 ; \beta_3 = 10 ; \beta_4 = 5$$

Les valeurs des constantes de complexation sont plus faibles que celles calculées pour le thorium et le néodyme, ce qui est montré une complexation plus faible du lanthane par les fluorures par rapport aux autres cations métalliques considérés. Ce résultat était attendu compte tenu également de la valeur du coefficient d'activité mesuré dans LiCl-KCl qui est plus grand que pour le thorium et le néodyme.

Le diagramme de spéciation du lanthane à 480°C, Figure 1.27 a été tracé à l'aide de la connaissance des valeurs de constante  $\beta_i$  et de la formule suivante :

$$\% [LaF_{(3+i)}^{i-}] = \frac{[LaF_{(3+i)}^{i-}]}{[La(III)]_{Tot.}} * 100 = \frac{\beta_i * [F^-]_{Lib}^i}{\alpha_{(La/F)}} * 100 \quad (29)$$

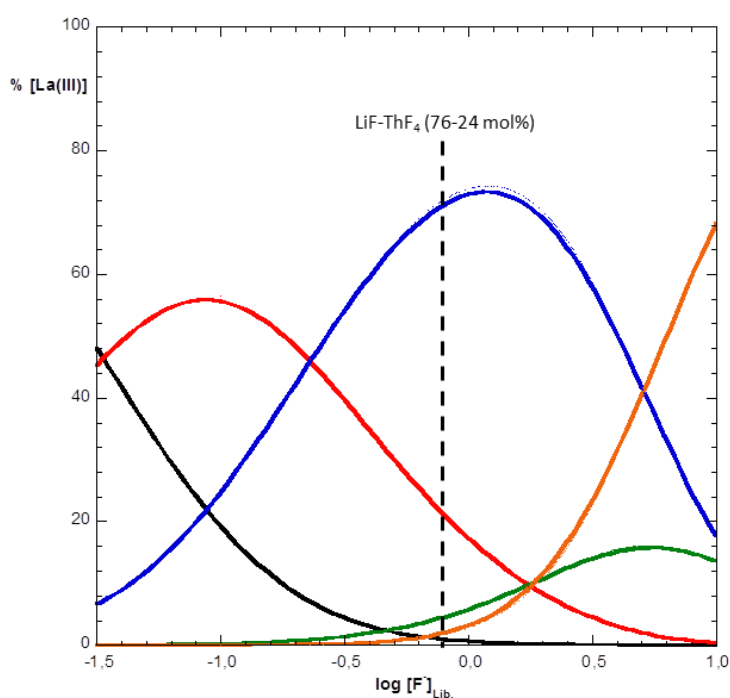


Figure 1.27 : Diagramme de spéciation du lanthane à 480°C calculé à l'aide des constantes  $\beta_i$  déterminées par la simulation des points expérimentaux :  $[LaF_3]$  (-----),  $[LaF_4]$  (-.-.-),  $[LaF_5]^{2-}$  (---),  $[LaF_6]^{3-}$  (----),  $[LaF_7]^{4-}$  (-----).

La connaissance des constantes  $\beta_i$  permet de calculer la concentration des fluorures libres  $[F^-]_{Lib}$  dans le sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%). Dans ce sel fondu, les concentrations de  $[Th(IV)]_{Tot.}$  et  $[F^-]_{Tot.}$  sont respectivement de 2,56 mol.kg<sup>-1</sup> et 8,11 mol.kg<sup>-1</sup>. On ajoute 0,02 mol% de LaF<sub>3</sub> au sel fondu, La concentration en fluorure libre est déduite en additionnant les contributions du thorium et du lanthane, la valeur calculée est égale à :

$$[F^-]_{Lib} = 0,667 \text{ mol.kg}^{-1}$$

Cette valeur reportée sur la Figure 1.27 montre que les complexes les plus stables dans LiF-ThF<sub>4</sub> ont une coordinence de 5. Le coefficient de complexation calculé pour le lanthane dans les conditions du sel fondu LiF-ThF<sub>4</sub> permet d'en déduire les valeurs de coefficients d'activité suivants :

$$\log \gamma_{(ThF_4)} = -1,87 \pm 0,12$$

$$\log \gamma_{(LaF_3)} = -1,29 \pm 0,12$$

La comparaison du coefficient d'activité entre le thorium et le lanthane montre une plus grande interaction des ions fluorure avec le thorium qu'avec le lanthane dans le sel combustible.

## 2 - Annexe technique

### A. Description du montage expérimental

#### A.1 Le réacteur électrochimique

Les sels fondus sont pesés (environ 100g) et mélangés dans un creuset qui est ensuite introduit dans un réacteur électrochimique. Le couvercle du réacteur possède sept ouvertures pour les passages des électrodes, du thermocouple et pour la circulation des gaz. L'étanchéité des ouvertures est assurée par des bouchons SVL. L'étanchéité entre les hauts et bas de cellule est assurée par un rodage plan enduit de graisse à vide et serré à l'aide d'un collier articulé (Figure 2.1).

Les études en milieu fluorure sont réalisées à des températures supérieures à 600°C. Le mélange de sels est introduit dans un creuset de carbone vitreux (HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH) (Figure 2.3) lui-même mis dans un réacteur en quartz (ALC Quartz).

Les études en milieu chlorure réalisées à des températures inférieures à 600°C sont menées dans des béchers et des réacteurs en Pyrex (SAV glass et TECHLAB).

Le couvercle du réacteur utilisé dans tous les cas est en Pyrex.

La pesée et le mélange des sels fluorures et chlorures sont réalisés en boîte à gants inerte (JACOMEX) afin de limiter l'introduction d'eau dans le sel fondu, eau qui est responsable de la présence d'ions oxyde dans le sel fondu après fusion.

Après pesée et mélange des sels en boîte à gants, la cellule est fermée et mise sous vide pendant au moins 24 heures à 300°C. La température de consigne du four est ensuite réglée de manière à fondre le sel et à le stabiliser à la température de travail. La fusion est réalisée sous vide puis le sel est placé sous balayage d'argon. Un thermocouple introduit dans la cellule en contact avec le sel fondu permet de contrôler la température de travail.

Plusieurs flacons laveurs sont mis en série en sortie de réacteur afin de piéger les gaz pouvant être générés par le sel fondu et d'éviter leur rejet dans l'atmosphère. Les flacons laveurs contiennent de l'eau et également des solutions de soude. Deux flacons sont vides et assurent un volume mort permettant d'atténuer, au besoin, des variations de pression.

Les expériences utilisant les sels fondus sont réalisées sous sorbonne ventilée et en boîte à gants nucléarisée (JACOMEX - boîte en dépression) pour les sels contenant des masses de thorium supérieures à 10 g comme dans le cas des expériences dans LiF-ThF<sub>4</sub>. Les dispositifs mis en œuvre sous sorbonne ventilée et en boîte à gants nucléarisée sont strictement identiques.

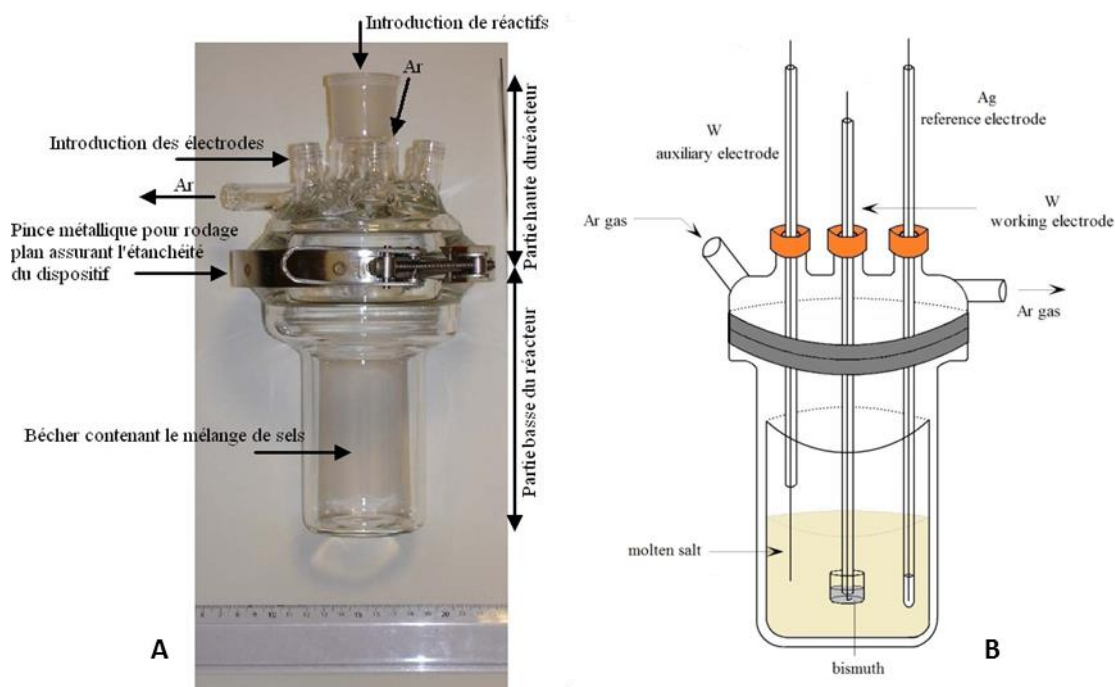


Figure 2.1 : A, réacteur électrochimique, B, schéma du dispositif lors de la réalisation d'extraction réductrice en présence de bismuth liquide placé dans une nacelle en Pyrex.

## A.2 Produits chimiques utilisés et la fabrication des électrodes

- **Gaz :**

Argon comprimé de type Alphagaz 1 Air Liquide

Chlorure d'hydrogène Air Liquide

- **Produits utilisés pour l'analyse ICP-AES :**

Solution d'acide chlorhydrique à 35%, VWR Chemicals

Solution d'acide nitrique à 69%, Fluka Analytical

Solution étalon (Li, Th, Nd, U, Bi, Ni et La) de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , Inorganic Ventures

- **Sels chlorures :**

Chlorure de potassium, Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,9%)

Chlorure de lithium, Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,9%)

Chlorure d'argent, Sigma-Aldrich (pureté > 99,99%)

- **Sels fluorures :**

Fluorure de lithium, Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,5%)

Fluorure de sodium, Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,5%)

Fluorure de potassium, Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,5%)

Fluorure d'aluminium, Sigma-Aldrich, qualité pour analyse (pureté > 99,9%)

Fluorure de néodyme, Alfa Aesar, qualité pour analyse (pureté > 99,9%)

Fluorure de lanthane, Alfa Aesar, qualité pour analyse (pureté > 99,9%)

Fluorure de nickel, Sigma-Aldrich (pureté > 99,99%)

ThF<sub>4</sub>, Solvay-Chemicals

Les sels chlorures et fluorures sont stockés dans une boîte à gants sèche et inerte dédiée au stockage et à la pesée.

- **Métaux et électrodes :**

Fil d'argent, GoodFellow ( $\varnothing = 1$  mm et pureté > 99,9%)

Fil de tungstène, GoodFellow ( $\varnothing = 1$  mm et pureté > 99,9%)

Fil de nickel, GoodFellow ( $\varnothing = 1$  mm et pureté > 99,9%)

Fil de molybdène, GoodFellow ( $\varnothing = 1$  mm et pureté > 99,9%)

Fil de niobium, GoodFellow ( $\varnothing = 1$  mm et pureté > 99,9%)

Fil d'or Johnson, Matthey ( $\varnothing = 1$  mm et pureté > 99,9%)

Barreau de carbone vitreux, Le Carbone-Lorraine ( $\varnothing = 3$  mm et pureté > 99,9%)

Pépites de bismuth, Sigma-Aldrich ( $\varnothing = 1$  à 12 mm et pureté > 99,99%)

**Préparation du bismuth :** Le bismuth est facilement oxydé à l'air et quand on le reçoit du fournisseur on constate toujours l'existence d'un dépôt noir à la surface du métal. Il est donc nécessaire de le purifier avant de l'utiliser dans les expériences d'extraction réductrice. En effet, la présence d'une couche d'oxyde peut bloquer le transfert des éléments métalliques vers le bismuth. La purification est réalisée par fusion à 400°C dans un réacteur dédié et placé sous atmosphère inerte d'argon dans lequel on introduit environ 200 g de bismuth sous forme de pépites. Le bismuth pur fond à 271°C tandis que l'oxyde de bismuth fond à 817°C [32]. Après fusion, on observe une séparation entre la phase métallique brillante et la phase oxyde noire qui généralement adhère à la paroi du réacteur. Le bismuth est récupéré à l'aide d'un tube en Pyrex de 8 mm de diamètre en aspirant à l'aide d'une seringue. Le bismuth purifié est ensuite stocké en boîte à gants sèche et inerte.

- **Electrode de référence AgCl/Ag:**

Elle est constituée d'un fil d'argent plongeant dans une solution de chlorure d'argent 0,75 mol.kg<sup>-1</sup> dans l'eutectique LiCl-KCl, contenue dans une gaine de Pyrex (Figure 2.2). Ce dernier, à la température expérimentale, est conducteur ionique et permet la mesure du potentiel.

Le potentiel standard de cette électrode est égal à -1,03 V à 450 °C selon Plambeck [33] par rapport à la référence Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>.

- **Electrode de référence  $\text{NiF}_2/\text{Ni}$ :**

Elle est constituée d'un fil de nickel plongeant dans une solution de fluorure de nickel  $0,01 \text{ mol.kg}^{-1}$  dans l'eutectique  $\text{LiF-NaF-KF}$ , contenue dans une gaine de Pyrex (Figure 2.2).

- **Electrode de travail :**

Elle est constituée d'un fil métallique (tungstène, platine, or, molybdène ou niobium) introduit dans un tube de Pyrex (Figure 2.2).

- **Contre électrode :**

Il s'agit généralement d'un barreau de carbone vitreux ou tungstène qui est introduit dans un tube de Pyrex de 8 mm de diamètre (Figure 2.2).

En haut de chaque tube ou gaine utilisée dans la réalisation des électrodes, l'étanchéité est assurée par un joint silicone (CAF4).

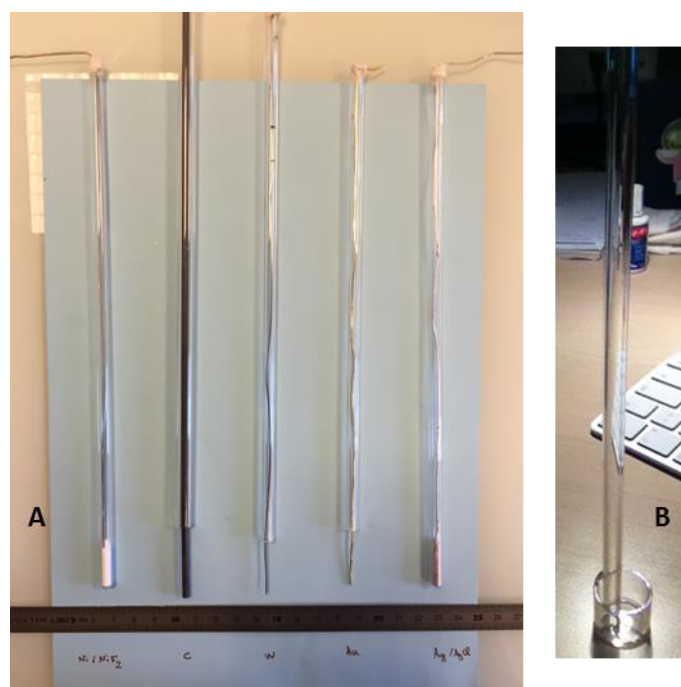


Figure 2.2 : A, photographie présentant différentes électrodes. De gauche à droite : électrode de référence  $\text{Ni}/\text{NiF}_2$ , contre électrode en carbone vitreux, électrode de travail en tungstène et d'or et électrode de référence  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  et B, nacelle en Pyrex pour l'électrode à métal liquide.

- **Electrode à métal liquide (Bi) :**

L'utilisation d'une nacelle en Pyrex (TECHLAB) est la technique la plus simple pour la réalisation de l'électrode à bismuth liquide (Figure 2.2). La quantité maximale de métal contenue dans une nacelle est d'environ 40 grammes. Le contact entre le métal liquide et le potentiostat est assuré par un fil de tungstène qui passe dans le tube de pyrex (Figure 2.2). Le fil de tungstène n'est donc jamais en contact avec le sel fondu. L'utilisation de la nacelle est plutôt réservée aux études électrochimiques, potentiométriques et pour certaines électrolyses.

Les expériences d'extraction réductrice qui mettent en jeu de plus grandes quantités de métal liquide ont été généralement réalisées en introduisant le bismuth directement dans le creuset de carbone vitreux. Le contact électrique entre le bismuth et le carbone vitreux (Figure 2.3) ne permet pas de faire dans ce cas un suivi de potentiel ou de faire des électrolyses.



Figure 2.3 : Creuset en carbone vitreux.

Les manipulations dédiées à la préparation de nappes métalliques de Bi-Li ont été réalisées dans le sel fondu LiF-LiCl (30-70 mol%) dans un réacteur en Pyrex. Dans ce cas, environ 100 à 200 g de bismuth purifié sont introduits dans un bécher en Pyrex puis recouverts du mélange de sels. La fusion de l'ensemble est réalisée selon le protocole préalablement décrit. Un fil de tungstène gainé de Pyrex assure le contact électrique entre le métal liquide et le potentiostat et permet de réaliser l'électrolyse. Afin que le fil métallique de tungstène ne soit jamais en contact avec le sel fondu, un bouchon métallique de bismuth cristallisé est créé au bout du tube de Pyrex (Figure 2.4). Le métal liquide Bi-Li est prélevé à chaud en l'aspirant dans des tubes de Pyrex de 8 mm de diamètre. Les tubes sont ensuite conservés dans une boîte à gants en atmosphère inerte.

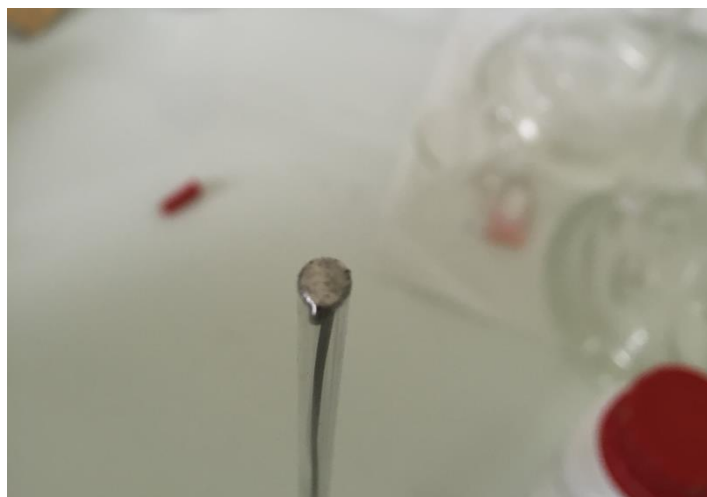


Figure 2.4 : Bouchon métallique de bismuth en bout d'un tube de Pyrex contenant le fil de tungstène.



## B. Description des appareils utilisés

- ***Le four***

Un four résistif tubulaire vertical réalisé sur mesure par "ERALY" de diamètre intérieur 80 mm, de hauteur 250 mm et d'une puissance de 1000 W avec des résistances en kanthal est utilisé pour la fusion des sels. La régulation de la température est assurée par un coffret électronique (West 6100) muni d'une rampe de variation de consigne selon le procédé PID. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple, THERMOCOAX de type K en Chromel-Alumel dont la gamme de température varie de 0 à 1200°C. Celui-ci est protégé de l'action corrosive du milieu par une gaine en Pyrex ou en alumine selon le milieu.

- ***Dispositif électrochimique et logiciels d'exploitation***

Les mesures électrochimiques ont été réalisées au moyen d'un potentiostat – galvanostat EG&G-PAR modèle 263 relié à un micro-ordinateur PC et à l'aide des logiciels CorrWare pour le pilotage des expériences. L'exploitation des courbes a été réalisée sur micro-ordinateur PC Windows à l'aide des logiciels CorrView, Excel et Kaleidagraph pour la simulation de diagrammes.

Les calculs thermodynamiques ont été effectués à l'aide du logiciel HSC [6].

- ***Appareil d'analyse ICP-AES***

L'appareil utilisé est un Agilent 720-ES mis en fonctionnement au laboratoire au début de l'année 2014. Elle sera décrite plus précisément dans la partie C de cette annexe.

- ***Diffraction des rayons X***

L'appareil utilisé est un D8-Advance BRUKER configuré en Bragg-Brentano. L'appareil permet de faire une analyse structurale non destructive. L'utilisation de DRX a permis dans notre étude d'identifier une phase cristallisée à l'aide des fichiers JCPDS. Par contre l'appareil permet également de mettre en évidence le caractère cristallin (de structure périodique ou désordonné) ou d'observer les effets de texture tels qu'une orientation préférentielle due au traitement mécanique ou thermique.

La technique utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. L'angle d'incidence du cristal permet d'obtenir la densité électronique en fonction des atomes rencontrés. Le détecteur qui collecte les angles incidents est de type NaI avec une fenêtre de Be.

- ***Appareil d'analyse par ATG-DSC***

L'appareil utilisé est un STA 449 F3 Jupiter de Netzsch. L'appareil permet de faire une analyse simultanée thermique (DSC) et gravimétrique (ATG).

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui mesure les différences des échanges de chaleur sur un échantillon. Elle permet de déterminer les températures de fusion et de cristallisation, les enthalpies de réaction et la température de transition

vitreuse. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec différents matériaux purs. Les analyses sont réalisées sous balayage d'argon. La technique repose sur la mesure de la quantité de chaleur dégagée ou absorbée lors d'un changement de phase de l'échantillon. Le caractère endothermique ou exothermique dépend de la transition étudiée (fusion, cristallisation ou vaporisation). L'aire du pic enregistré permet de déterminer l'enthalpie de réaction.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui mesure la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps. Elle permet de déterminer l'humidité absorbée dans l'échantillon, le point de décomposition ou la température de dégradation d'un échantillon.

### **C. Mise au point de la technique d'analyse des phases métalliques Bi-Li-M**

La spectrométrie par torche à plasma est une technique analytique utilisée pour la détection de traces en solution. Le principe de l'ICP-AES repose sur l'ionisation des espèces présentes en solution couplée à un analyseur optique. Le cheminement des molécules est le suivant : la solution contenant les atomes à analyser est pompée et envoyée dans un nébuliseur. Celui-ci permet la transformation de la solution en un fin aérosol. Un plasmagène d'argon entraîne l'aérosol au centre du plasma d'argon. Les atomes présents dans l'aérosol s'ionisent. Un détecteur sous forme d'une caméra CCD permet de différencier les atomes selon leur longueur d'onde d'émission lors du retour à l'état fondamental.

L'intensité de la lumière reçue de l'échantillon est comparée à l'intensité de la lumière émise lors d'un étalonnage de l'atome. Avant d'analyser l'échantillon, il est nécessaire au préalable de calibrer l'appareil à l'aide d'une courbe de calibration pour chaque atome analysé. La calibration est réalisée dans un milieu identique à celui de l'échantillon. Pour exemple, les courbes d'étalonnage pour l'analyse de la co-extraction du néodyme et de l'uranium dans la phase métallique Bi-Li (10 mol%) à 600°C sont données Figure 2.5.

Pour diminuer l'incertitude sur le résultat en concentration de l'échantillon, la mesure s'effectue sur trois longueurs d'onde différentes pour chaque atome. Ainsi pour le lithium les raies choisies sont 274,119 ; 460,285 ; 610,365 nm, pour le thorium les raies sont 268,429 ; 274,716 ; 335,123 nm, pour l'uranium 264,547 ; 385,957 ; 409,013 nm et pour le néodyme 401,224 ; 406,208 ; 430,357 nm.

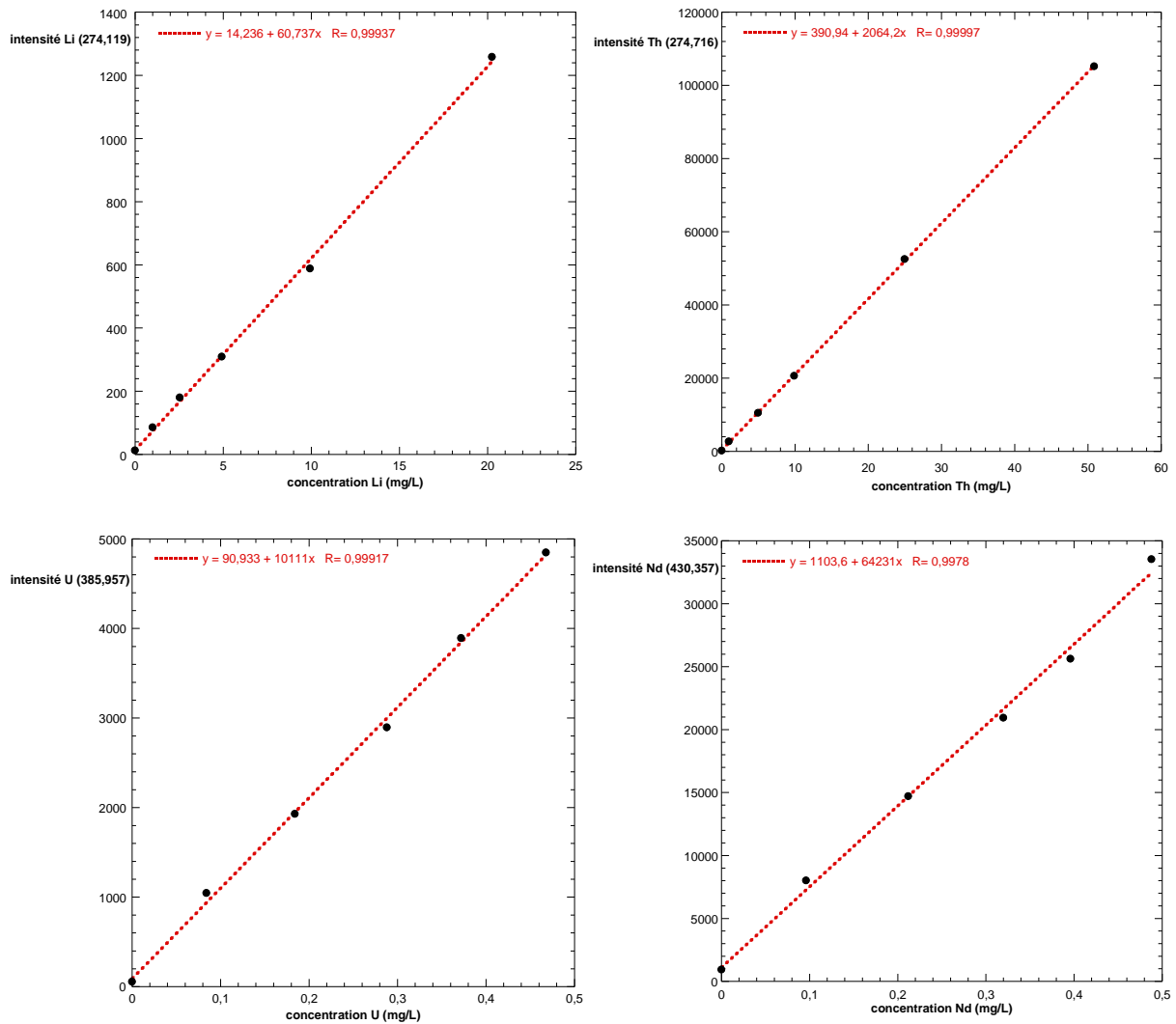


Figure 2.5 : Droites d'étalonnage réalisées pour quatre atomes, le lithium, le thorium, l'uranium et le néodyme.

La nappe métallique de Bi-Li-M est retirée du sel fondu après l'expérience d'extraction réductrice. Pour l'analyse ICP-AES, elle est mise en solution. Deux techniques pour la mise en solution du bismuth ont été étudiées. La première, la plus classique, est la dissolution par un acide. L'attaque chimique est réalisée dans l'eau régale. L'eau régale de proportion en volume 2/3 en acide nitrique et 1/3 en acide chlorhydrique oxyde la plupart des métaux. On voit nettement la dissolution du bismuth en solution aqueuse acide (Figure 2.6). Cette technique a pour avantage d'être rapide. Cependant, du fait de la forte concentration en acide et de la concentration très élevée de bismuth (III) par rapport aux autres cations métalliques dont on veut mesurer la teneur, le risque d'erreur est important.



Figure 2.6 : Mise en solution d'un échantillon de bismuth lithié.

Nous avons donc essayé une autre technique qui consiste à oxyder électrochimiquement un échantillon de bismuth lithié contenant du néodyme, du thorium et/ou de l'uranium dans 25 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1,5 M.

Les diagrammes d'équilibres potentiel-pH [34] des systèmes lithium, bismuth et néodyme en milieu aqueux à 25°C (Figure 2.7) montrent que seules les espèces solubles  $\text{Li(I)}$  et  $\text{Nd(III)}$  sont stables en phase aqueuse. Au contraire, il existe pour le bismuth métallique une zone de stabilité pour les potentiels proches du potentiel de formation de l'hydrogène.

Le protocole proposé est donc le suivant :

On prélève à chaud des barreaux de Bi-Li-M après extraction réductrice dans le sel fondu  $\text{LiF-ThF}_4\text{-MF}_x$ .

Ces barreaux sont ensuite oxydés électrochimiquement dans une solution aqueuse à  $\text{pH} < 3$  afin d'éviter la formation d'un oxyde de bismuth. Tous les éléments sont oxydés et solubilisés sous forme de cations métalliques en solution aqueuse. A la cathode (de grande surface), les ions  $\text{Bi}^{3+}$  sont réduits (Figure 2.8) à l'état métallique.

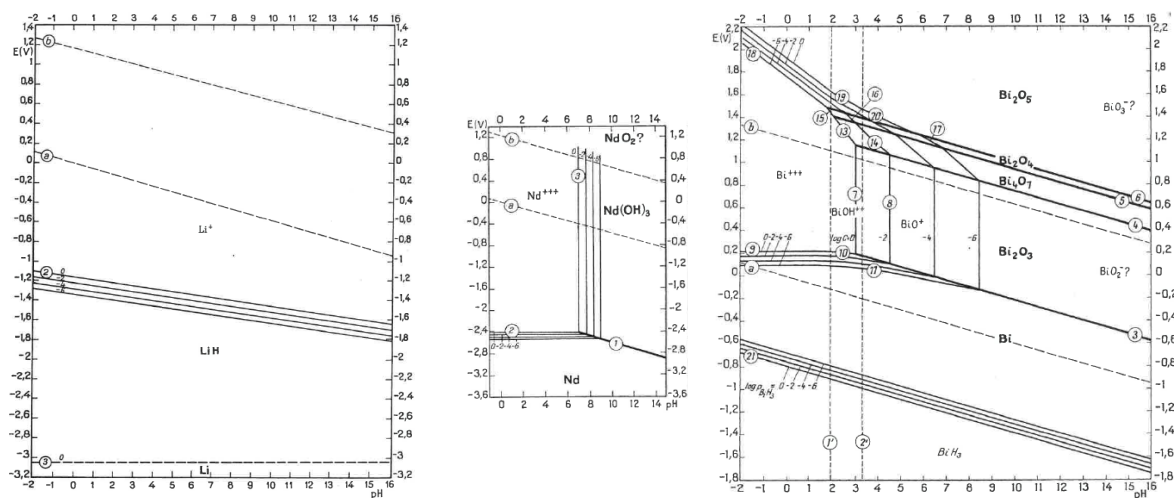


Figure 2.7 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH des systèmes du lithium, néodyme et bismuth à 25°C [34].

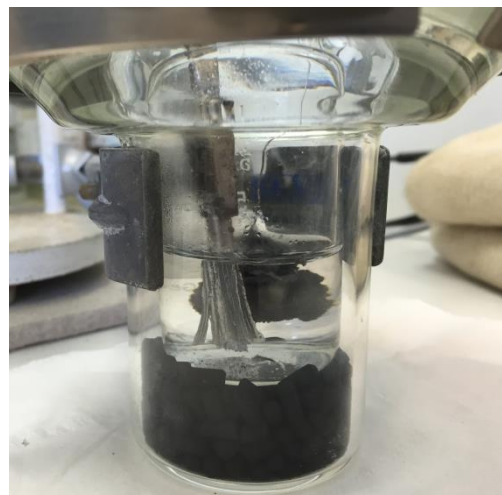
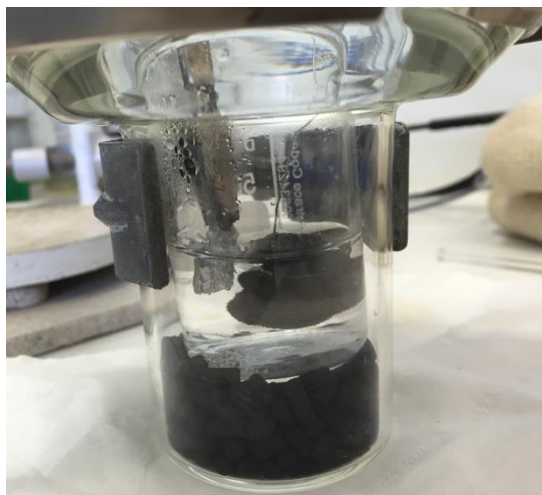


Figure 2.8 : Photographie de la cellule électrochimique où un échantillon de bismuth est électrolysé dans une solution d'acide chlorhydrique à 1,5 M, à température ambiante.

La Figure 2.8 montre un amas de fines particules noires sur la contre électrode. Ceci indique que le bismuth qui est solubilisé à l'anode est réduit à la cathode.

Les Figure 2.9 et Figure 2.10 présentent les voltammogrammes qui confirment les réactions prévues d'après les diagrammes de Pourbaix (Figure 2.7).

Le voltammogramme enregistré sur une électrode de platine dans la solution d'acide chlorhydrique montre la réduction de l'eau en dihydrogène gazeux,  $I_c$ . La limite anodique est caractérisée par l'oxydation de l'eau en oxygène,  $I_a$ . Après une électrolyse sur un échantillon de bismuth pur, le voltammogramme enregistré montre l'apparition d'un système, Figure 2.9.



$$E_{(\text{BiCl}_3/\text{Bi})} = E_{(\text{BiCl}_3/\text{Bi})}^0 + \frac{2,3RT}{3F} * \log \frac{[\text{Bi(III)}]}{[\text{Cl}^-]^3} \quad (2)$$

Le potentiel calculé thermodynamiquement pour une concentration volumique en bismuth de  $9,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$  et un potentiel standard du système redox  $\text{BiCl}_3/\text{Bi}$  de -1,087 V vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  à 25°C est de -1,166 V vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . Le potentiel mesuré sur le voltammogramme est de  $-1,17 \pm 0,01 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . Ce qui confirme bien qu'il s'agit du système  $\text{Bi(III)}/\text{Bi}$ .

Le voltammogramme enregistré sur une électrode de bismuth métallique dans la solution d'acide chlorhydrique montre la réduction de l'eau en dihydrogène gazeux,  $I_c$ . La limite anodique est définie par l'oxydation de l'électrode de bismuth en bismuth (III),  $I_a$ , Figure 2.10.

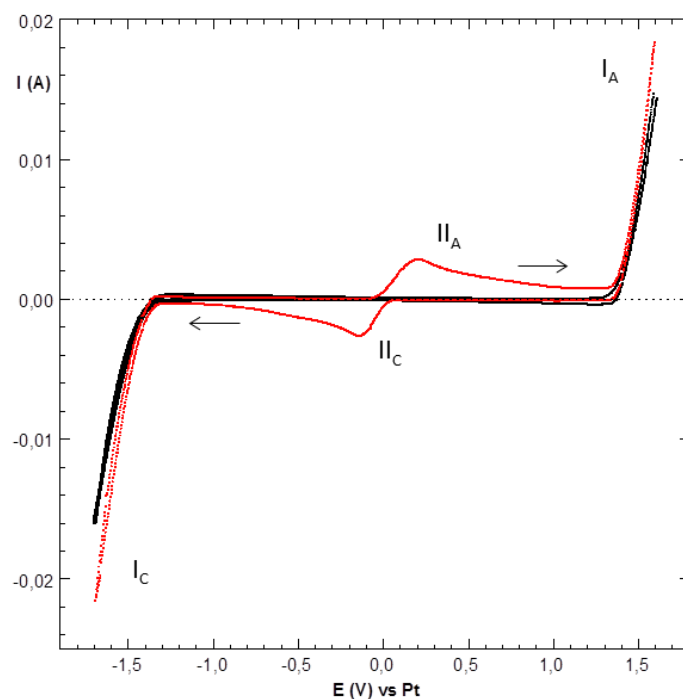


Figure 2.9 : Voltammogrammes obtenus dans une solution d'acide chlorhydrique 1,5 M, à température ambiante à une vitesse de balayage de 100 mV/s (-----) sur une électrode de travail en platine ( $S=0,35 \text{ cm}^2$ ). Après électrolyse d'un barreau de bismuth ( $Q=350 \text{ C}$ ) (----).

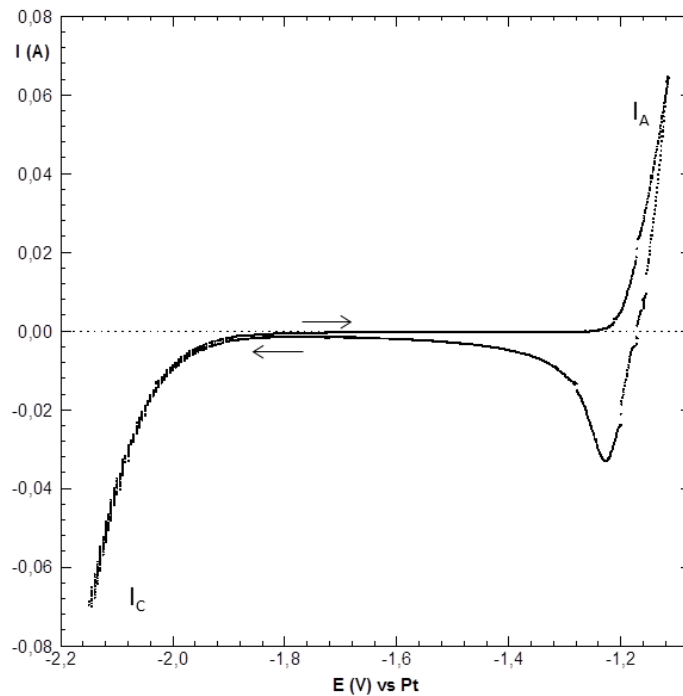


Figure 2.10 : Voltammogramme obtenu dans une solution d'acide chlorhydrique 1,5 M, à température ambiante à une vitesse de balayage de 100 mV/s (-----) sur une électrode de travail en bismuth ( $S=1,57 \text{ cm}^2$ ).

Pour comparer les deux techniques de mise en solution du bismuth, plusieurs électrolyses sur Bi dans LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) ont été réalisées. Les résultats entre la voie chimique et la voie électrochimique sont donnés dans le Tableau 2.1. On observe une légère augmentation de la fraction molaire en lithium et en thorium dans le bismuth lors de l'analyse après la mise en solution par la voie électrochimique.

Essai	Lithium (%)		Thorium (%)	
	Chimie	Elect.	Chimie	Elect.
1	3,7	4,7	0,22	0,31
2	3,6	4,5	0,23	0,33
3	3,7	4,7	0,23	0,29
4	3,6	4,4	0,22	0,26
5	3,7	4,5	0,23	0,28

Tableau 2.1 : Comparaison des résultats obtenus de l'analyse ICP-AES entre les deux voies de mise en solution du bismuth.

Afin de conclure sur la méthode la plus adaptée, différentes électrolyses sur bismuth seront réalisées dans LiF-LiCl pour contrôler précisément la composition de la nappe métallique puis les analyses seront réalisées selon les deux méthodes.

#### D. Stabilité thermique du mélange LiF-ThF<sub>4</sub>

Thoma [35] a observé la présence d'un composé particulier pour une composition de 25 mol% en ThF<sub>4</sub>. A cette composition, le mélange cristallise sous la forme de Li<sub>3</sub>ThF<sub>7</sub>. Nous avons réalisé une expérience de calorimétrie différentielle à balayage du mélange LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) afin de déterminer l'enthalpie de fusion et de la comparer avec les données de la littérature. L'aire du pic de fusion que nous avons mesurée sur la Figure 2.11 lors de la montée en température (20°C.min<sup>-1</sup>) correspond à une enthalpie de fusion de 57,44 kJ.mol<sup>-1</sup>. Capelli [36] et Gilbert [37] ont déterminé une enthalpie de fusion pour le composé Li<sub>3</sub>ThF<sub>7</sub> de 54,8 ± 8,0 kJ.mol<sup>-1</sup> et 58,4 kJ.mol<sup>-1</sup> respectivement, ce qui montre un bon accord avec nos résultats expérimentaux. Pour une composition de 24 mol% de ThF<sub>4</sub> le sel cristallise sous forme de Li<sub>3</sub>ThF<sub>7</sub>.

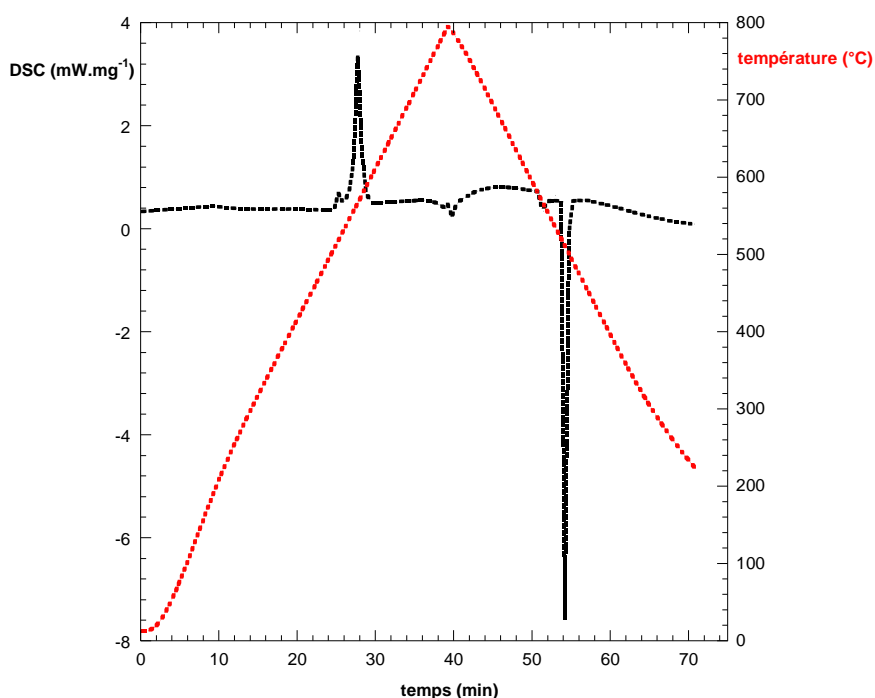


Figure 2.11 : Réponse de la mesure de calorimétrie différentielle à balayage de LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%) avec une rampe de température de 20°C.min<sup>-1</sup> et un balayage en argon de 40 mL.min<sup>-1</sup>.

Dans le but d'étudier la stabilité thermique de LiF-ThF<sub>4</sub> (76-24 mol%), une analyse thermogravimétrique du mélange binaire a été réalisée pendant trois jours. La Figure 2.12 montre la perte de masse de l'échantillon sous un balayage d'argon de 40 mL.min<sup>-1</sup> en fonction du temps. Après trois jours de chauffage constant à 750°C, la perte de masse atteint 15 % de la masse initiale. On observe également que la perte de masse est linéaire.

Les études électrochimiques dans le sel LiF-ThF<sub>4</sub> sont des expériences qui peuvent durer plusieurs semaines. Dans ces conditions, on observe le dépôt d'un composé blanc sur le couvercle du réacteur électrochimique. Ce composé a été récupéré afin d'être caractérisé par diffraction RX. Le diagramme X (Figure 2.13) montre les raies caractéristiques du composé Li<sub>3</sub>ThF<sub>7</sub>, ce qui confirme la perte de masse mesurée par l'analyse thermogravimétrique du mélange LiF-ThF<sub>4</sub>.



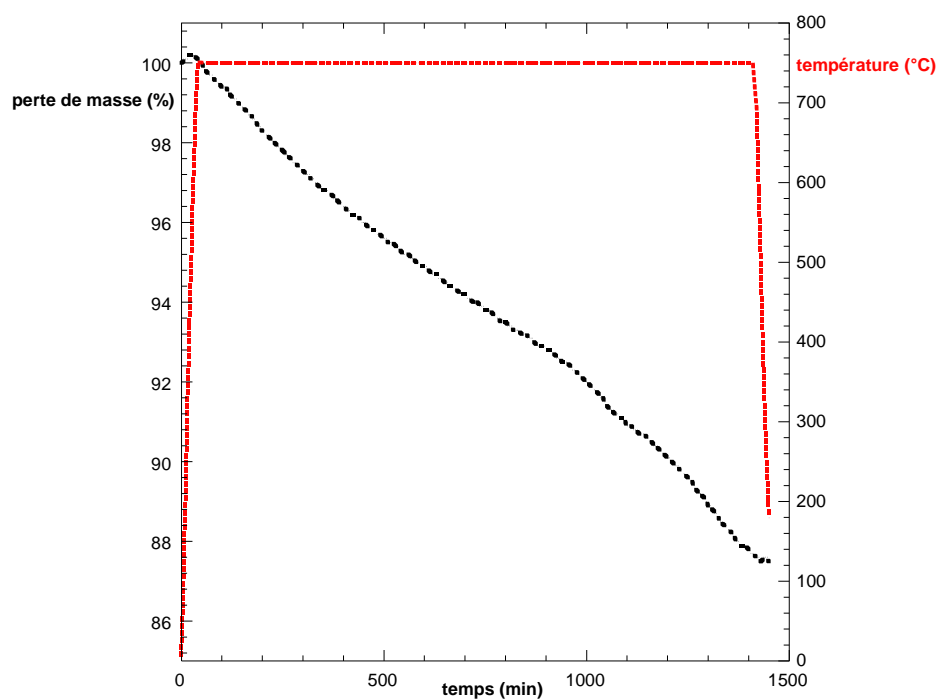


Figure 2.12 : Réponse de l'analyse thermogravimétrique de  $\text{LiF-ThF}_4$  (76-24 mol%) avec une rampe de température de  $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ , une stabilisation en température de 3 jours à  $750^\circ\text{C}$  et un balayage en argon de  $40\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ .

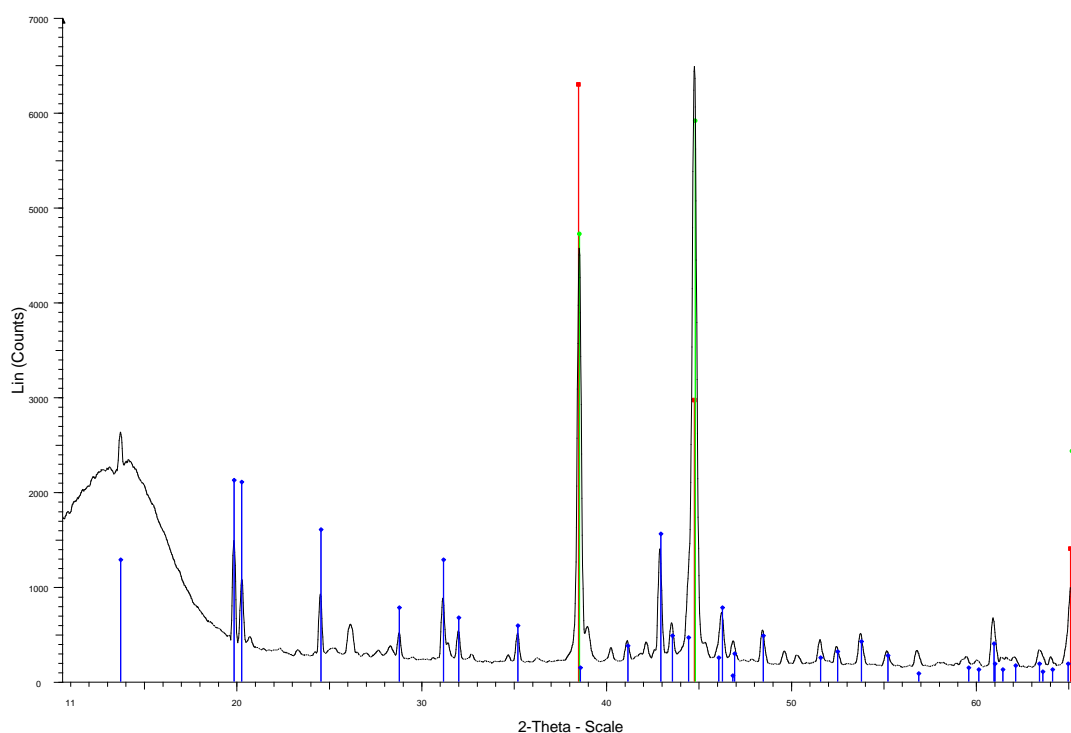


Figure 2.13 : Diagramme X sur poudre du composé cristallisé en haut de la cellule électrochimique du mélange  $\text{LiF-ThF}_4$  (76-24 mol%). (—)  $\text{LiF}$ , (—)  $\text{Li}_3\text{ThF}_7$ , (—)  $\text{Al}$  (porte échantillon).

## E. Le travail en zone contrôlée : utilisation de matière active

La radiotoxicité est définie par l'évaluation des effets biologiques induits par les déchets radioactifs. Le facteur de dose est un paramètre nécessaire pour établir une échelle d'impact biologique d'un radionucléide en cas d'ingestion ou d'inhalation. Il regroupe tous les paramètres dont dépend la radiotoxicité (nature du noyau et du rayonnement, sensibilité de l'organe touché ...). La valeur de ce facteur diffère légèrement selon l'âge de la personne concernée. Il s'exprime en Sv/Bq avec la relation suivante:

$$R = F_d * A \quad (3)$$

R est la radiotoxicité,  $F_d$  est le facteur de dose et A est l'activité. Ainsi il est possible de mesurer et de comparer l'impact radiologique sur l'organisme humain causé par des noyaux radioactifs.

Noyau	Désintégration	Facteur de dose (Sv/Bq)
$^{241}\text{Am}$	$\alpha$	$0,20.10^{-6}$
$^{237}\text{Np}$	$\alpha$	$0,11.10^{-6}$
$^{244}\text{Cm}$	$\alpha$	$0,16.10^{-6}$
$^{238}\text{Pu}$	$\alpha$	$0,23.10^{-6}$
$^{135}\text{Cs}$	$\beta^-$	$0,20.10^{-8}$
$^{99}\text{Tc}$	$\beta^-$	$0,64.10^{-9}$

Tableau 2.2 : Facteurs de doses de différents actinides mineurs issus de la fission.

Les particules  $\alpha$  sont plus dangereuses que les particules  $\beta$  car en cas d'ingestion les particules  $\alpha$  provoquent d'importants dégâts cellulaires par ionisation (Tableau 2.2).

Les déchets radioactifs sont problématiques car ils possèdent dans la plupart des cas une période relativement longue. Par exemple, le sélénium 79 possède une période de 70000 années et le curium 245 possède une période de 8500 années [38]. Les expériences présentées dans cette thèse ont presque toutes été réalisées dans un bâtiment en dépression de l'IPN d'Orsay dédié à l'utilisation des radionucléides. Une grande partie du travail de thèse a aussi été consacrée à la gestion des matières nucléaires et des déchets produits pour réaliser les expériences (notamment, le traitement des effluents liquides par évaporation à sec, la gestion des solides ainsi que les inventaires annuels en matières nucléaires).



---

## Bibliographie : Annexes

- [1] D.M. Richardson and J.H. Shaffer, "Distribution of sodium and potassium in the metal transfer process at 650°C", ORNL Progress Report, no. 4622, p 107, **1970**
- [2] D.M. Richardson and J.H. Shaffer, "Extraction of rubidium and cesium from MSBR fuel solvent into bismuth by reduction with lithium at 650°C", ORNL Progress Report, no. 4676, p 107, **1971**
- [3] L.O. Gilpatrick, C.J. Barton and J.A. Fredricksen, "CeF<sub>3</sub> solubility in molten mixtures of LiF, BeF<sub>2</sub> and ThF<sub>4</sub>", ORNL Progress Report, no. 4344, p 161, **1968**
- [4] R.H. Iyer and M.V. Ramaniah, "Solubility of PuF<sub>3</sub>", BARC Progress Report, no. 690, **1973**
- [5] C.E. Bamberger, R.G. Ross and C.F. Baes Jr., "The instability of PuOF and the solubility of Pu(III) in MSBR solvent salt", ORNL Progress Report, no. 4622, p 91, **1970**
- [6] A. Roine, HSC Chemistry, Outokumpu Research OY, Pori, Finland, **2001**
- [7] T. Berzins and P. Delahay, Journal of American Chemical Society, vol. 75, p 555, **1953**
- [8] S. Rouquette-Sanchez and G. Picard, Electrochimica Acta, vol. 38, p 487, **1993**
- [9] F. Séon, "Réactions d'échange de l'ion oxyde dans l'eutectique LiCl-KCl à 470°C, application à la chloruration sélective d'oxydes métalliques en milieu chlorures fondus", Ph.D, Université Paris 6, Paris, **1981**
- [10] G.J. Janz, C.B. Allen, N.P. Bansal, R.M. Murphy and R.P.T. Tomkins, Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage, U.S. Department of Commerce, NBS, vol. 2, p 232, Washington DC, **1979**
- [11] M. Lucas, "Microscopie électrochimique en milieu sel fondu : expérience, modélisation et application à l'étude de la corrosion", Ph.D, Université Paris 6, Paris, **2013**
- [12] F. Lantelme, A. Derja and N. Kumagai, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 248, p 369, **1988**
- [13] H. El Ghallali, H. Groult, A. Barhoun, K. Draoui, D. Krulic and F. Lantelme, Electrochimica Acta, vol. 54, p 3152, **2009**
- [14] G. Pakhui, M. Chandra, S. Ghosh, B. Prabhakara Reddy and K. Nagarajan, Electrochimica Acta, vol. 155, p 372, **2015**
- [15] J. Zhang, Journal of Nuclear Materials, vol. 447, p 271, **2014**
- [16] J. Fuger, V.B. Parker, W.N. Hubbard and F.L. Oetting, "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements Compounds, Part 8: The Actinide Halides", IAEA, Vienna, **1983**.
- [17] L. Martinot, Journal of Radioanalytical Nuclear Application Technology, vol.8, p 118, **1970**
- [18] S. Jaskierowicz, "Chimie des mélanges de sels fondus: application à l'extraction réductrice d'actinides et de lanthanides par un métal liquide", Ph.D, Université Paris Sud, Orsay, **2012**
- [19] P. Masset, Journal of Electrochemical Society, vol. 152, p 1109, **2005**
- [20] O. Shirai, K. Uozumi, T. Iwai and Y. Arai, Analytical Sciences, vol. 17, p 959, **2001**

- [21] S.A. Kuznetsov, H. Hayashi, K. Minato and M. Gaune-Escard, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 152, p 203, **2005**
- [22] R.O. Hoover, M.R. Shaltry, S. Martin, K. Sridharan and S. Phongikaroon, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 452, p 389, **2014**
- [23] G.Y. Kim, D. Yoon, S. Paek, S.H. Kim, T.J. Kim and D.H. Ahn, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 682, p 128, **2012**
- [24] S. Ghosh, B. Prabhakara Reddy, K. Nagarajan and K.C. Hari Kumar, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 45, p 11, **2014**
- [25] Y.J. Park, S.E. Bae, Y.H. Cho, J.Y. Kim and K. Song, *Microchemical Journal*, vol. 99, p 170, **2011**
- [26] M.R. Bermejo Fradejas, "Adquisición de datos básicos en cloruros fundidos de las tierras raras (La,Ce, Pr, Nd e Y) presentes en un combustible nuclear simulado (SIMFUEL)", Ph.D, Universidad de Valladolid, Valladolid, **2003**
- [27] M. Zhao, X. Lu and J. Liang, *Journal of Rare Earths*, vol. 15, p 103, **1997**
- [28] A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New-York, **1980**
- [29] K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii and H. Yamana, *Zero-Carbon Energy Kyoto 2009, Green Energy and Technology*, p 330, **2010**
- [30] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, A.M. Martinez and P.D. Arocas, *Journal of Mineral Metallurgy*, vol. 39, p 109, **2003**
- [31] F. Lantelme and Y. Berghoute, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 146, p 4137, **1999**
- [32] N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Näfe and F. Aldinger, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, p 1801, **1999**
- [33] J.A. Plambert, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, vol. X: Fused Salt System", Marcel Dekker, New York, **1976**
- [34] M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier-Villars, Paris, **1963**
- [35] R.E. Thoma, H. Insley, B.S. Landau, H.A. Friedman and W.R. Grimes, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 63, p 1266, **1959**
- [36] E. Capelli, O. Benes, M. Beilmann and R.J.M. Konings, *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 58, p 110, **2013**
- [37] R.A. Gilbert, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 7, p 388, **1962**
- [38] I. Bardez, "Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue", Ph.D, Université Paris 6, Paris, **2004**

**Title :** Solvation du thorium par les fluorures en milieu sel fondu à haute température: application au procédé d'extraction réductrice pour le concept MSFR

**Keywords :** molten salt reactor, solvation, electrochemistry and reductive extraction

**Abstract :**

The molten salt fast reactor (MSFR) is one of the six nuclear reactor concepts retained during the Forum GEN IV in 2001. The particularity of this concept is to use a liquid fuel consisting of a molten salt,  $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4/\text{UF}_3$  (77-19-4 mol%) and to have an integrated spent fuel treatment process. This treatment consists of successive chemical separation steps based on redox and acid-base properties of the elements produced in the reactor by nuclear reactions: soluble and gaseous fission products, metals elements and soluble minor actinides. One of the major steps of the treatment method is a reducing extraction which consists to contact the molten salt and a liquid metal, bismuth, containing the reducing element, lithium. This step allows separating the minor actinides and lanthanides. Minor actinides are reintroduced in the nuclear reactor to be burned while the lanthanides are confined in deep storage.

The work in this thesis had two objectives: (i) assess the feasibility of reducing extraction of actinides and lanthanides, a step that had previously only been validated on the basis of thermodynamic calculations and (ii) study the chemistry of molten fluoride salts (and especially the fuel salt) by developing a methodology for the determination of fundamental data such as the activity coefficients in fluorides media, coefficients activities which quantify the solvation properties. To experimentally realize a reducing extraction, the first step is to prepare a metal layer of liquid Bi-Li with predefined composition. An electrolysis technique in molten salt  $\text{LiCl-LiF}$  at  $550^\circ\text{C}$  was chosen to achieve these metal solutions.

We have shown that only this molten medium could be used for the manufacture of such metal alloys. Extraction tests were then carried out by contact between  $\text{LiF-ThF}_4$  (with  $\text{UF}_4$  and  $\text{NdF}_3$  are introduced to simulate respectively the actinides and lanthanides) and Bi-Li at  $650^\circ\text{C}$ . The main results show that the extraction of neodymium and uranium was obtained with yields of around 1% and 15% respectively in the best conditions. These values are low compared to previous thermodynamic calculations. Low efficiency of the extraction is due to a simultaneous extraction of thorium in the liquid metal phase which forms intermetallic compounds at the metal/salt interphase and blocks the transfer. Methods have been developed to achieve fundamental data that are lacking in molten fluoride medium, in particularly the solvation properties. Speciation of some metallic cations by fluoride ions with high temperature was particularly studied and calculation of complexation constants by simulated experimental results was done. Carried out for two lanthanides, neodymium and lanthanum, two actinides, thorium and uranium, and also for a transition metal, nickel, this study achieves to calculate the activity coefficients of these elements in different fluoride molten salt. The study of the speciation of thorium was an important step to understand the chemistry of the fuel salt  $\text{LiF-ThF}_4$ . We were able to calculate the activity coefficient of the fluoride ion in this environment at  $650^\circ\text{C}$ . Finally, all of this work allows giving a first estimate of the reactivity of each element of the periodic table (present in the nuclear reactor after operation) at each stage of the treatment of the spent fuel salt.

**Titre :** Solvation du thorium par les fluorures en milieu sel fondu à haute température: application au procédé d'extraction réductrice pour le concept MSFR

**Mots clés :** réacteur à sels fondus, solvation, électrochimie et extraction réductrice

**Résumé :**

Le réacteur à sels fondus rapides (MSFR) est un des six concepts de réacteur nucléaire retenu lors du Forum Génération IV en 2001. La particularité de ce concept est d'utiliser un combustible liquide constitué d'un sel fondu,  $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4/\text{UF}_3$  (77-19-4 mol%) et d'intégrer un procédé de traitement du sel usé. Ce traitement est constitué d'étapes successives de séparation chimiques basées sur les propriétés redox et acido-basiques des éléments produits dans le réacteur par des réactions nucléaires: produits de fission solubles et gazeux, éléments métalliques et actinides mineurs solubles. L'une des étapes majeures du procédé de traitement est une extraction réductrice qui consiste à mettre en contact le sel fondu et un métal liquide, le bismuth, contenant un élément réducteur, le lithium. Cette étape permet notamment de séparer les actinides mineurs des lanthanides. Les actinides mineurs sont réintroduits dans le réacteur nucléaire afin d'y être brûlé alors que les lanthanides seront confinés en stockage profond.

Le travail réalisé au cours de cette thèse avait deux objectifs : (i) vérifier la faisabilité de l'extraction réductrice des actinides et des lanthanides, étape qui avait été validée au préalable uniquement sur la base de calculs thermodynamiques et (ii) étudier la chimie des sels fluorures fondus (et notamment le sel combustible  $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4$ ) en développant une méthodologie pour la détermination de données fondamentales telles que les coefficients d'activité dans les milieux fluorures, coefficients qui quantifient les propriétés de solvation.

La spéciation de plusieurs cations métalliques par les ions fluorures à haute température a notamment été étudiée et les constantes de complexation calculées expérimentaux. En particulier, l'étude de la spéciation du thorium a été une étape importante dans la connaissance de la chimie du sel combustible  $\text{LiF-ThF}_4$  puisque nous avons pu en déduire le coefficient d'activité de l'ion fluorure dans ce milieu à 650°C.

Les études expérimentales sur l'étape d'extraction réductrice ont ensuite été réalisées par contact entre  $\text{LiF-ThF}_4\text{-UF}_4\text{-NdF}_3$  et Bi-Li à 650°C. Les principaux résultats montrent que l'extraction du néodyme et de l'uranium a été obtenue avec des rendements respectivement de l'ordre de 1% et 15% dans les meilleures conditions. Ces valeurs sont faibles comparées aux calculs thermodynamiques prévisionnels. On explique la faible efficacité de l'extraction par une extraction simultanée du thorium dans la nappe métallique liquide qui forme des composés intermétalliques à l'interface métal/sel et bloque le transfert interphasique.

Enfin, l'ensemble de ce travail a conduit à donner une première estimation de la réactivité de chaque élément de la classification périodique (présent dans le réacteur nucléaire après opération) à chaque étape du traitement du sel combustible usé.